Über den Verlauf der photochemischen Zersetzung wässriger Acetonlösung und ein neues Verfahren zur photochemischen Dosimetrie des kurzwelligen Ultraviolett.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde,
genehmigt von der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von

Walter Hebekerl

aus Magdeburg.

Tag der Promotion: 19. März 1937.
Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1937.

Druck: „Patria" Felix Zawadzki, Neukölln, Reuterstr. 34

945

Referenten: Prof. Dr. Friedrich
Prof. Dr. Günther

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern in Dankbarkeit!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535702_0185

A. Einleitung.

Für den Ablauf alles lebendigen Geschehens ist das Licht, oder wie wir heute sagen, die strahlende Energie von der größten Bedeutung. Das war den Alten im weitgehendsten Maße bekannt. Die Bedeutung der Sonnenstrahlung für den menschlichen Organismus war vor allem den Griechen bekannt, deren noch heute vorbildliche Körperkultur durch diese Einsicht ein besonderes Gepräge erhielt. Hyppokrates, einer der bedeutendsten Aerzte jener Zeit, wandte die Heliotherapie in bewußter Weise an. Während des Mittelalters traten solche Versuche ganz zurück, so daß die Gedanken von Finsen um die Wende des neunzehnten zum zwanzigsten Jahrhundert etwas ganz Neues darstellten. Seine ersten Versuche 1902 in Dänemark, einem Lande mit für die Heliotherapie nicht gerade günstiger Witterung, unternommen, sahen zunächst nicht sehr vielversprechend aus, erfuhren aber bald ihre volle Rechtfertigung durch die großen und eindeutigen therapeutischen Erfolge, die im Hochgebirge der Schweiz erzielt wurden. Es ist hier nicht der Raum, im einzelnen die Entwicklung der modernen Heliotherapie zu schildern, nur darauf muß hingewiesen werden, daß bald auch die Notwendigkeit erkannt wurde, das neue Heilmittel, das in der strahlenden Energie gefunden worden war, in der richtigen Weise zu dosieren. Das galt nicht nur für die natürliche Lichtquelle: der Sonne, sondern noch weit mehr für die künstlichen Lichtquellen, die bald erdacht wurden, um auch an Orten und zu Zeiten mit ungünstigem Strahlungsklima diese Behandlungsweise durchführen zu können. So machte Finsen die Kohlenbogenlampe für seine Zwecke nutzbar, und die Anwendung des Quecksilberdampflichtbogens für Heilbestrahlungen ist heute ebenfalls allgemein bekannt.

Die Frage der zuverlässigen Dosierung setzte die Beantwortung der anderen Frage voraus, was eigentlich dosiert werden soll; denn zunächst war sicher, daß nicht der ganze Bereich der strahlenden Energie, zumindest nicht in gleich starkem Maße, für den biologischen Effekt verantwortlich war; doch lagen über die Wirksamkeit der einzelnen Bereiche des Spektrums keine Erfahrungen vor. Andererseits konnte man sich leicht überzeugen, daß die spektrale Energieverteilung bei den einzelnen Lichtquellen sehr verschieden war. So ergaben sich Aufgaben nach zwei Seiten hin. Einmal galt es, die spektrale Abhängigkeit der biologischen Vorgänge zu studieren,

andererseits die spektralen Energieverhältnisse der verschiedenen für die Therapie angewandten Strahlungen zu erkunden.

Verschiedene biologische Vorgänge haben eine völlig verschiedene Empfindlichkeit gegen die einzelnen Wellenlängenbereiche des Spektrums. Bekanntlich haben die Reaktionen, die mit dem Sehen durch das menschliche Auge zusammenhängen, ihre größte Empfindlichkeit im gelben Teil des Spektrums. Die photographischen und phototaxischen Reaktionen der Pflanzen sind gerade gegen gelbes Licht ganz unempfindlich, dagegen fast so empfindlich wie das menschliche Auge gegen Gelb, gegen den blauen Teil des Spektrums. Die charakteristischen Reaktionen der menschlichen Haut gegenüber der Sonnenstrahlung sind die Pigmentierung und das Erythem. Wie für die Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges und die phototropischen Reaktionen, ist es auch für diese Reaktionen wiederum ein sehr schmaler Bereich des Spektrums, in dem die Empfindlichkeit zu sehr hohen Werten ansteigt. Die genauere Kenntnis darüber verdanken wir den Arbeiten von Hausser und Vahle[1]), die fanden, daß für das Hauterythem insbesondere die Strahlung um 297 mμ verantwortlich ist. Dann fällt die Kurve wieder steil ab und weist ein kleineres Maximum erst wieder bei 254 mμ auf. Diesem Verlauf gegenüber ist das Maximum der Empfindlichkeit für die Sonnenbräune der Haut etwas nach der langwelligen Seite zu verschoben. Das Spektralgebiet, das hiermit umrissen ist, insbesondere der Teil von 300 bis 250 mμ ist auch für eine Anzahl anderer biologischer Lichtreaktionen außerordentlich bedeutsam, beispielsweise für die Bildung des antirachitischen Vitamin D, dessen künstliche Erzeugung Windaus[2]) gelang. Das Absorptionsspektrum des Ergosterin zeigt bei $\lambda = 271$ und 282 mμ ein starkes Maximum. Weiterhin wurde gefunden, daß auch für solche Reaktionen, wie die Auslösung der Photodinese, der Plasmaströmung in pflanzlichen Zellen durch Licht, dieses Spektralgebiet verantwortlich zu machen ist[3]). Die Empfindlichkeitskurven all dieser Reaktionen steigen bei etwa 300 mμ meist über mehrere Größenordnungen steil an, wie etwa bei der baktericiden Wirkung[4]) und der Abtötung von lebenden Zellen überhaupt, beispielsweise bei Gewebekulturen[5]). Auch die künstliche

---

[1]) Hausser u. Vahle, Strahlentherapie 1922, Bd. 13, 41.

[2]) Windaus, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1930, 36.
Windaus, Gaede, Köser u. Stein, Liebigs Ann. 483, 17 (1930).
Windaus u. Deppe, Liebigs Ann. 489, 252 (1931)

[3]) W. Noethling u. E. Rochlin, Planta 14, 112 (1931).

[4]) O. Ehrismann u. W. Noethling, Ztschr. f. Hygiene u. Infkts.-Krankht. 113, 597 (1932).

[5]) E. Mayer u. H. Schreiber, Protoplasma, 21, 34 (1934).

Auslösung von Mutationen scheint nur mit Strahlung auf diesem Bereich des Spektrums zu gelingen[6]). Von Sonne[7]) wurde auch das Absorptionsspektrum von Eiweißlösungen untersucht, das ebenfalls hier sein Maximum hat. Obwohl das Eindringungsvermögen in die menschliche Haut bei dieser kurzwelligen ultravioletten Strahlung nur sehr gering ist, und infolgedessen die therapeutischen Erfolge z. B. bei chirurgischer Tuberkulose nicht durch eine direkte Wirkung erklärbar sind, sondern auf Prozessen sekundärer Natur im menschlichen Organismus beruhen müssen, es also nicht ganz sicher ist, ob das hierfür verantwortliche Spektralgebiet mit der Kurve für die Erythembildung identisch ist, wurde doch zunächst aus praktischen Gründen die Erythemwirksamkeit als biologischer Test angenommen und für die physikalische und photochemische Dosimetrie die Ermittlung dieses kurzwelligen Anteils der strahlenden Energie als hauptsächlichste Aufgabe herausgestellt. Wie wichtig diese Aufgabe als Grundlage für jede erfolgreiche Strahlentherapie ist, geht daraus hervor, daß die strahlende Energie gerade dieses Spektralbereichs sowohl in der freien Natur, wie auch bei den künstlichen Lichtquellen außerordentlichen Schwankungen ausgesetzt ist. In der Natur ist es zunächst die Veränderlichkeit der Witterung, die diese großen Schwankungen hervorruft, dann kommt aber für die Strahlung des bezeichneten Spektralgebietes besonders hinzu, daß in ihm die durch den Ozongehalt der höheren Luftschichten bewirkte Absorptionskante und damit das Ende des überhaupt zur Erde gelangenden Sonnenspektrums verläuft. Das hat zur Folge, daß sich hier mehr als bei anderen Spektralgebieten Unterschiede des Sonnenstandes zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten, Unterschiede der Höhenlage usw. auswirken. Diese Verhältnisse wurden vor allem von Dorno und seiner Schule untersucht. Danach reicht das Sonnenspektrum im Hochgebirge im äußersten Falle bis etwa 292 mμ[8]). Nach dem sogenannten Rayleighschen Gesetz ist weiterhin die Streuung der Strahlung an den Molekülen der Luft oder auch an sehr feinen Staubpartikelchen umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge der Strahlung; bei unserem Spektralbereich also ganz besonders hoch. Die gestreute Strahlung hat auf dem flachen Lande im allgemeinen einen höheren Wert als die direkte Sonnenstrahlung, und es ist leicht einzusehen, daß hier ebenfalls wieder je nach den gegebenen

---

[6]) W. Noethling u. H. Stubbe, Ztschr. f. ind. Abst. u. Vererbgsl. 57, 152 (1934).

[7]) Sonne, Strahlentherapie 28, 45 (1928).

[8]) Dorno, Studie über Licht und Luft des Hochgebirges, 1911, pg.15. W. Hausmann u. R. Volk, Handbuch der Lichttherapie, 1927, pg. 36.

Verhältnissen der Umgebung große Unterschiede entstehen. In einem Talkessel wird von der Streustrahlung an demselben Tage und zur selben Stunde mehr in Fortfall kommen als oben auf der Höhe, in einem Hof werden ganz andere Verhältnisse herrschen, als dicht dabei auf einem Dachgarten. Große Unterschiede ergeben sich schließlich auch je nachdem die Umgebung die Strahlung des in Frage stehenden Spektralgebietes zu reflektieren vermag. Ob Sand, Gras, Wald oder Wasser in der Umgebung sind, ist nicht gleichgültig für die Dosis, die bei der Bestrahlung durch das Sonnenlicht dem Patienten zugeführt wird.

Bei den künstlichen Lichtquellen sind die Verhältnisse nicht weniger kompliziert und verschiedenartig. Je nach dem Emissionsspektrum der leuchtenden Materie ist nicht nur die Intensität, sondern auch der Linienreichtum im kurzwelligen Ultraviolett verschieden. Die Intensitätsverhältnisse innerhalb des Emissionsspektrums verschieben sich je nachdem, ob die Lampe mit höherer oder niederer Belastung betrieben wird. Bei den Quarzlampen oder Lampen mit ultraviolettdurchlässigen Gläsern kommt hinzu, daß die Absorptionsverhältnisse im Quarz oder in dem Glase sich mehr oder weniger schnell zu ungunsten der Ausbeute an kurzwelligem Ultraviolett verändern.

Bei allen uns zur Verfügung stehenden Lichtquellen haben wir es also hinsichtlich der Intensität der Strahlung mit sehr schwankenden Verhältnissen zu tun. Meist ist es auch nicht annähernd zu schätzen, wie groß die Intensität der im speziellen Falle gewünschten Strahlung ist. Die Aufgaben für die Dosimetrie werden so zu außerordentlich wichtigen und nach den verschiedenen Gesichtspunkten vielfältigen. Es handelt sich darum, für die verschiedenen biologischen Reaktionen je nach der Lage ihres Empfindlichkeitsmaximums spezielle Meßmethoden herauszuarbeiten. Weitaus am wichtigsten ist dabei die Bestimmung des kurzwelligen Ultravioletts. Dabei kommt es nicht nur darauf an, die künstlichen Lichtquellen mit geeigneten Meßverfahren beurteilen zu können oder die therapeutische Anwendung der Sonnenstrahlung durch diese Messung zu überwachen, es ergeben sich weiterhin für die verschiedensten physiologischen und biologischen Gesichtspunkte Aufgaben rein geophysikalischer Art, sei es aus balneologischen Interessen, aus Gründen der Gesundheitsfürsorge, der Hygiene oder auch aus land- und forstwirtschaftlichen Gesichtspunkten. Die Herausarbeitung einer Strahlenklimatologie ganzer Landschaften, die Untersuchung der Strahlungsverhältnisse in Wohn- und Industriegebieten, den Großstädten gegenüber dem flachen Lande oder hinsichtlich der einzelnen Wohnstätten, die Klärung des Einflusses der Strahlung auf das Pflanzenwachstum,

auf die Entstehung der Formen und Arten wildwachsender Pflanzen u. a. m. sind Aufgaben, die zum Teil bereits mit vielversprechenden Erfolgen in Angriff genommen wurden und deren weitere Entwicklung von der Ausgestaltung der Strahlendosimetrie abhängt.

Der physikalisch einwandfreieste Weg, um die Intensität des Lichtes aus dem in Frage stehenden Spektralbereich am Orte der Bestrahlung zu bestimmen, wäre derjenige, mit Hilfe von Quarzprismen ein Spektrum zu entwerfen, den gewünschten Teil des Spektrums auszublenden und die strahlende Energie thermisch zu bestimmen. Zunächst kommt man dabei zu Relativwerten; ermittelt man dann weiterhin den Verlust an Strahlung in der Optik, so kommt man zu den gewünschten Absolutbestimmungen. Diesen Weg hat neuerdings W. Friedrich mit seinen Mitarbeitern beschritten. Die Apparatur, die für solche Untersuchungen notwendig ist, ist natürlich für die Praxis zu schwierig zu handhaben und zu kostspielig. Es führt praktisch schon einen Schritt weiter, wenn man die eingestrahlte Energie mit Hilfe von Thermosäulen oder Photozellen bestimmt. Für die Isolation des gewünschten Spektralbereiches kommen dabei folgende Möglichkeiten in Frage: bei Photozellen die Wahl der photosensiblen Substanz so zu treffen, daß der Empfindlichkeitsbereich derselben mit dem gewünschten Spektralbereich zusammenfällt. Kaliumzellen haben beispielsweise ihre größte Empfindlichkeit im Blau, bei der Kadmiumzelle steigt dieselbe je nach den Verhältnissen von etwa 330 oder auch 313 mμ nach dem kurzwelligen Gebiet steil an; ferner die Isolierung des in Frage stehenden Spektralbereiches durch Filter und Filterlösungen. Schließlich kann man auch diese beiden Methoden kombinieren. Bei dem ganzen Verfahren ist man jedoch nur in der Lage, in erster Annäherung die eingestrahlte Energie zu bestimmen. Aber man kommt mit der Genauigkeit ziemlich weit, wenn man die nötigen Hilfsbestimmungen, wie die Eichung der Photozellen, die Absorption der Filter, die Ermittlung der mitgemessenen Intensität ungewollter Strahlung usw. hinreichend genau durchführt. Bei den Photozellen hat man es, wie besonders die Untersuchungen von Bomke[9]) ergeben haben, durchaus nicht mit konstanten Verhältnissen zu tun. Wie die Empfindlichkeitskurve der einzelnen Zelle liegt, hängt oft von verhältnismäßig kleinen Verunreinigungen, bei der Kadmiumzelle z. B. von Spuren Wasserdampf, ab, und mit zunehmendem Alter der Zelle kann dieselbe ihren Charakter in entscheidenden Punkten ändern. Ebenso verändern sich Filter mit zunehmendem Alter, beziehungsweise infolge längerer Bestrahlung

[9]) Bomke, Ann. d. Phys., Band 10, 579 (1931).

durch ultraviolettes Licht. Die Durcharbeitung der hier angedeuteten Verfahren haben insbesondere W. W. Coblentz[10]) sowie W. Friedrich, E. Fischer und R. Schulze[11]) unternommen.

Um solche Aufgaben durchzuführen, wie sie oben hinsichtlich einer Untersuchung der Strahlenklimatologie ganzer Landschaften aufgezeigt wurden, sind alle diese Untersuchungsmethoden in ihrer Handhabung zu umständlich, so daß man nach Methoden Umschau halten muß, die von einfach geschulten Hilfskräften durchgeführt werden können. Hinzu kommt, daß die Kadmiumzelle, so gute Resultate sie im einzelnen auch liefert, doch immer nur Einzelwerte ergibt und nur durch unendlich viele Messungen, die über die nötigen Zeiträume ausgedehnt werden müssen, Tagesdurchschnittswerte zu erhalten sind. Aus diesen Gründen ging man dazu über, nach photochemischen Methoden zu suchen. Der Gedanke dabei war der, ähnlich wie man aus der Abscheidung wägbarer Materie die elektrische Energie ermittelt, die photochemische Umsetzung für eine quantitative Bestimmung der eingestrahlten Energie zu benutzen. Gegenüber der Photozelle besteht hier der Vorteil, daß sich der Effekt über längere Zeiten summiert und die gesamte Versuchsanordnung hinsichtlich ihrer Handhabung bedeutend vereinfacht wird. Der Ausgangspunkt dafür, eine Reaktion ausfindlich zu machen, die die Entwicklung einer solchen Methode verspricht, ist die Auffindung einer Substanz, deren Absorptionsspektrum mit dem zu untersuchenden Spektralbereich möglichst nahe zusammenfällt.

Der photochemische Zerfall des Jodwasserstoffes, der bei Belichten einer angesäuerten Jodkalilösung eintritt, so daß man anschließend das Jod mit Hyposulfit titrieren kann, wurde als eine solche Aktinometerreaktion vielfach angewandt[12]). Jedoch sind bei dieser Reaktion erstens durch die katalytisch die Reaktion beschleunigende Wirkung des Jodes und zweitens, wie Meyer und Bering[13]) angeben, in dem aus der Luft infolge der Bestrahlung durch Quecksilberdampflicht entstehenden Ozon, Fehlerquellen gegeben. Ferner verändert die Lösung während der Bestrahlung durch das freiwerdende Jod den Charakter ihrer Absorptionskurve.

Das I.G.-Patent Nr. 489 471 stellt ein Verfahren dar „zur Messung und Dosierung von Strahlungsintensitäten, insbesondere im

---

[10]) W. W. Coblentz, B. S. J. Research 6, 951 (1931); 7. 723 (1931). W. W. Coblentz, Strahlentherapie 50, 487.

[11]) W. Friedrich, E. Fischer u. R. Schulze, Die Arbeit erscheint demnächst in der Strahlentherapie.

[12]) Smith, News 1880, 293.

[13]) Meyer u. Bering, Strahlentherapie 10, 1137.

Gebiet der ultravioletten Strahlen, z. B. von Quecksilberlampen im therapeutisch wichtigen Spektralbereich, mit Hilfe der Farbveränderung phototroper Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Substanzen verwendet, deren Empfindlichkeitsgebiet mit dem zu untersuchenden Spektralgebiet identisch ist und ihnen Stoffe zusetzt, die die photochemische Farbänderung rückgängig zu machen suchen, so daß ein der Intensität der Strahlungsquelle entsprechender, konstanter Färbungsgrad erzielt wird." Auf die Mängel einer Methode, der im Verlaufe der Bestrahlung gefärbte Substanzen zugegeben werden, wird im Verlaufe der Untersuchung noch hingewiesen werden.

Ein beinahe als ideal zu bezeichnendes Absorptionsspektrum hat das Aceton. Die photochemische Zersetzung dieses Stoffes zur Bestimmung der Intensität der erythemwirksamen ultravioletten Strahlung wurde zunächst von Hill[14]) herangezogen, der einem Aceton-Wassergemisch Methylenblau als Indikator zugab und aus der jeweilig eingetretenen Ausbleichung der bestrahlten Lösung auf die Intensität der eingestrahlten Energie schloß. Auch bei dieser Methode bestehen eine Reihe von Unzulänglichkeiten, auf die später eingegangen wird.

Die Methode von Friedrich und Bender[15]), die ebenfalls auf der Photolyse wässriger Acetonlösung basiert, hielt bereits einer mehrjährigen Erprobung stand. Es konnten mit ihr solche Fragen, wie der Vergleich des Strahlungsklimas inmitten der Großstadt zu demjenigen außerhalb derselben auf dem flachen Lande untersucht und die einzelnen Tageswerte des kurzwelligen Ultravioletts mehrere Jahre hindurch registriert werden[16]). Diese Methode war zunächst eine rein empirische, so daß sich als nächste Aufgabe ergab, zu untersuchen, welche Prozesse sich im einzelnen bei der Photolyse eines Aceton-Wassergemisches durch das kurzwellige Ultraviolett abspielen. Diese Untersuchungen sind der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es wurde dann ferner nach weiteren Substanzen Umschau gehalten, die ihrem Absorptionsspektrum nach für eine Dosimetrie des kurzwelligen Ultravioletts in Frage kommen konnten. In der Monochloressigsäure wurde eine Substanz gefunden, auf der sich ein aktinometrisches Verfahren aufbauen läßt, und es wurden die Vorgänge, die sich bei der Photolyse einer wässrigen Lösung dieses Stoffes abspielen, untersucht.

---

[14]) Hill, Proc. of the Roy. Soc. of London, 1927, 268.
[15]) Friedrich u. Bender, Meteorol. Ztschr. 1930, 285.
[16]) Friedrich, Naturwissenschaften 1933, 759.

B. Die Photolyse von Aceton-Wassergemischen durch kurzwelliges ultraviolettes Licht und ihre Folgereaktionen.

Die chemische Veränderung, die Aceton oder Aceton-Wassergemische durch Bestrahlung mit Licht und insbesondere mit ultraviolettem Lichte erleiden, sind wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Es wurde bereits, wie erwähnt, für Verfahren zur quantitativen Lichtmessung herangezogen, da es durch ein besonders günstiges Absorptionsspektrum für die quantitative Bestimmung des kurzwelligen Anteils des Sonnenlichtes besonders geeignet erschien.

Das Absorptionsspektrum des Aceton wurde schon von Bielecki und Henri untersucht[17]) und zeigt ein verhältnismäßig schmales Maximum bei $\lambda = 272$ mμ, das auch genügend steil nach der langwelligen Seite hin abfällt. Besonders gegenüber dem Wirkungsspektrum für die Vitaminbildung (Vitamin D) aus dem Ergosterin ist die Absorptionskurve des Aceton fast ideal zu nennen. Die Erythemkurve ist allerdings der Acetonkurve gegenüber etwas nach der langwelligen Seite des Spektrums verschoben, doch kommt hier zu Hilfe, daß die von der Atmosphäre noch durchgelassene Sonnenstrahlung unter gewöhnlichen Verhältnissen bei $\lambda = 297$ mμ abschneidet und nur im Hochgebirge die kurzwellige Grenze sich bis höchstens 290 mμ verschiebt. Für alle Untersuchungen mit Sonnenlicht kommt infolgedessen für die photochemische Umsetzung nur der nach dem langwelligen Gebiet abfallende Ast des Absorptionsspektrums des Acetons zur Wirkung, so daß unter diesen Verhältnissen auch für die Erythemkurve die Uebereinstimmung außerordentlich weitgehend ist. Den Mediziner, Balneologen und Meteorologen interessierte vor allem eine Reaktion, die die Ablesung der durch die Bestrahlung hervorgerufenen Veränderung des Acetons, bei der es sich naturgemäß nur um sehr kleine Absolutmengen handeln konnte, quantitativ und reproduzierbar gestattet, ohne daß es nötig ist, den Verlauf der sich dabei abspielenden Reaktionen im einzelnen zu kennen und zu bestimmen. So entstand z. B. das Hill'sche Verfahren, bei dem der Grad der photochemischen Veränderung des Acetons durch das Maß der Ausbleichung von Methylenblau angezeigt wurde.

[17]) Bielecki u. Henri, Compt. rend. d. l'académie d. sc., 156, 884.

Da das Methylenblau bereits während der Bestrahlung dem Aceton-Massergemisch beigegeben werden mußte, ergaben sich jedoch eine Reihe von Unzulänglichkeiten, besonders weil das Methylenblau auch in anderen Spektralbereichen, besonders im Sichtbaren, absorbiert. Auf eine Anregung von W. Friedrich suchte infolgedessen M. Bender[18]) eine andere Farbreaktion, bei der das Reagens erst nach der Bestrahlung zu dem Aceton-Wassergemisch zugegeben werden konnte. Dazu eignete sich ein Fuchsinschwefeligsäuregemisch. Mit Hilfe dieser Methode konnten, insbesondere nach den ebenfalls auf Veranlassung von W. Friedrich durch H. Schreiber[19]) eingeführten Abänderungen derselben, immerhin mehrere Jahre hindurch die Tageswerte der kurzwelligen Sonnenstrahlung unter verschiedenen klimatischen Verhältnissen in ihrer relativen Abhängigkeit vom Jahreslauf bestimmt werden. Aber die Unkenntnis des genauen Verlaufes der in dem bestrahlten Aceton sich abspielenden Vorgänge, bedingte doch einen gewissen Unsicherheitskfaktor, der es wünschenswert erscheinen ließ, erstens die Vorgänge genauer zu studieren, und zweitens auch nach anderen Reaktionen Ausschau zu halten, mit denen dieses Verfahren verglichen werden konnte.

Ueber den Verlauf der Acetonumsetzung durch ultraviolettes Licht und die sich dabei abspielenden Einzelreaktionen sind bereits eine Reihe von Untersuchungen mit zum Teil allerdings recht widersprechenden Resultaten durchgeführt worden. Zunächst bestehen zwei Anschauungen über die Primärreaktion. Ciamician und Silber[20]) stellten sich diese als eine Photolyse nach dem Schema:

$$(1) \qquad \begin{matrix} CH_3CO.CH_3 \\ \\ H_2O \end{matrix} \quad = \quad CH_3COOH + CH_4$$

vor. Sie bestrahlten ein Aceton-Wassergemisch mit Sonnenlicht in zugeschmolzenen Flaschen und wiesen Essigsäure und Methan nach.

Dieses Ergebnis wird gestützt durch spätere Untersuchungen von Berthelot und Gaudechon[21]), die einmal wasserfreies Aceton bestrahlten und daneben ein Aceton-Wassergemisch. Nur das Aceton-Wassergemisch ergab die Photolyse im Sinne der Gleichung (1). M. Bender und H. Schreiber nahmen diese Primärreaktion ebenfalls als wichtigste an, glauben aber, daß daneben auch ein Prozeß, entsprechend der Formel:

---

[18]) M. Bender, Meteorol. Ztschr., 8, 1930, 287.
[19]) H. Schreiber, Meteorol. Ztschr. 11, 1933, 399.
[20]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 36, II, 1582.
[21]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. d. l'académie d. sc., 155, 207.

(2) $CH_3CO.CH_3 \xrightarrow{H_2O} = CH_3COH + CH_3OH$

läuft. Die Tatsache, daß das bestrahlte Aceton-Wassergemisch die Reaktion mit dem Schiff'schen Reagens, Fuchsinschwefligersäure, ergibt und andererseits etwa entstehender Formaldehyd sehr unbeständig sein müßte, ließ sie mit dem Entstehen von Acetaldehyd rechnen, obwohl sie ihrem rein empirischen Vorgehen entsprechend die Frage unentschieden ließen .

Bei Abwesenheit von Wasser wiesen Bowen und Watts[22]) bei der photochemischen Zersetzung das Entstehen von Kohlenoxyd und Aethan nach, ein Prozeß, der der Formel:

(3) $CH_3CO.CH_3 = CO + C_2H_6$

entsprechen würde. Aethan soll sich jedoch auch in bestrahlten Aceton-Wassergemischen nach den Untersuchungen von Berthelot und Gaudechon[23]) bilden, so daß mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß ein gewisser Anteil des Aceton-Wassergemisches auch nach der Formel (3) reagiert. Ciamician und Silber fanden in anderen Versuchen, bei denen der Luftsauerstoff Zutritt hatte, neben Essigsäure auch Ameisensäure[24]):

(1a) $CH_3CO.CH_3 \xrightarrow{H_2O} = CH_3COOH + H.COH$.

Nach I. Plotnikow[25]) soll diese Ameisensäure sich erst aus dem nach Formel (1) entstehenden Methan bilden:

(1b) $CH_4 + 3\,O = H.COOH + H_2O$,

wobei als „Übertragungskatalysator" Wasser angenommen wird.

Bei Gegenwart genügender Mengen Sauerstoff wurde von Ciamician und Silber[26]) auch der Formaldehyd nachgewiesen. Zu demselben Ergebnis kommen M. Qureshi und N. A. Tahir[27]). Ebenso stellen N. R. Dhar und Bhargava[28]) bei der photo-

---

[22]) Bowen u. Watts, Soc. 1926, 1667.
[23]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. 155, 207.
[24]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1582.
[25]) I. Plotnikow, Allgem. Photochemie 1936, 760.
[26]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 3077.
[27]) M. Qureshi u. N. A. Tahir, Nature, 127, 522, 4/4.
[28]) N. R. Dhar u. Bhargava, Nature, 132, 30.

chemischen Oxydation der Acetonlösung eine Bildung von Formaldehyd fest. Eine Erklärung für das Auftreten von Formaldehyd wird nicht gegeben. Eine solche versucht Plotnikow, indem er annimmt, daß die Säuren bei der weiteren Photolyse Kohlendioxyd geben, aus dem mit Wasser Formaldehyd und Zucker entstehen soll.

Betrachtet man die nach den Formeln (1), (2) und (3) möglichen sekundären und tertiären Folgereaktionen, so kann man zunächst für das Auftreten von Formaldehyd eine Erklärungsmöglichkeit finden. Aceton und Methylalkohol, dessen Entstehung nach (2) möglich wäre, könnte weiterhin unter Einwirkung der Strahlung nach der Formel

(4) $$\begin{matrix} CH_3CO.CH_3 \\ \\ CH_3OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ > C.OH.CH_2OH \\ CH_3 \end{matrix} ,$$

$$CH_3CO.CH_3 \quad = \quad CH_3CH.OH.CH_3 + H.COH$$
$$CH_3OH$$

reagieren[29]). Als Folgeprodukt der Reaktion (1) und (2) ist das Auftreten von Formaldehyd nicht recht vorstellbar, so daß der Nachweis von Formaldehyd in den Endprodukten eine Stütze für das Vorhandensein der Reaktion (2) wäre. Als weitere Folgereaktionen der Reaktion (2) sind ferner denkbar die Oxydation des Methylalkohols zu Ameisensäure[30]):

(5) $$2\ CH_3OH. + 3\ O_2 = 2\ H.COOH + H_2O_2 ,$$

und die Oxydation des Formaldehydes zur Ameisensäure

(6) $$H.COH + \text{Sauerstoff} = H.COOH .$$

Pribram und Franke[31]), dazu Benrath[32]) halten die Bildung des Ameisensäuremethylesters durch Vereinigung zweier Formaldehydmoleküle für möglich. Aus dem Ester soll dann durch Verseifung die Ameisensäure entstehen. Doch muß damit gerechnet werden, daß sie weiter in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und geringe Mengen Methan zerfällt[33]), außer Kohlenoxyd und Methan, also Verbindungen, die nach den Formeln (1) und (3) auch primär entstehen müßten.

---

[29]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 43, 945; 44, 1280.
[30]) Gibbs, Phlp. 7, 57.
[31]) Pribram u. Franke, M. 33, 143.
[32]) Benrath, A. 382.
[33]) Ramsperger u. Porter, Am. Soc. 48, 1267.
E. Müller u. A. Hentschel, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 59, 1854.

(7) $H.COOH \longrightarrow H_2 + CO_2$,

$H.COOH \longrightarrow H_2O + CO$.

Um die bei der Bestrahlung eines Aceton-Wassergemisches mit ultraviolettem Lichte auftretenden Prozesse zu untersuchen, ist es notwendig, festzustellen, welche von den Formeln (1) bis (3) Gültigkeit haben, ob mehrere von diesen Prozessen nebeneinander vor sich gehen, welche Folgereaktionen weiterhin stattfinden und welchen Schwankungen die Ausbeute desjenigen Folgeproduktes unterworfen ist, auf dem letzthin die quantitative Bestimmung der Lichtintensität sich aufbaut. Die Photohydrolyse nach Formel (1) ist bisher am besten gesichert. Die entstehende Essigsäure und das Methan wären nachzuweisen und die Ausbeute quantitativ zu erfassen, wobei für eine handliche Methode zur Intensitätsbestimmung des Lichtes nur die quantitative Bestimmung der gebildeten Essigsäure Erfolg versprechen konnte. Die Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, führten jedoch zu dem Ergebnis, daß die gebildeten Mengen, insbesondere an bewölkten Tagen, beziehungsweise zu denjenigen Jahreszeiten, in denen die Ultraviolettstrahlung im Freien sehr gering ist, so klein sind, daß es nicht möglich war, diese Mengen durch Titration zu erfassen. Die Feststellung der Änderung der Leitfähigkeit hatte bereits früher bei den Untersuchungen von M. Bender ebenfalls zu ungenügenden Resultaten für den Aufbau einer Meßmethode geführt. Es wurde versucht, durch Titration mit hinreichend verdünnter Barytlauge vergleichende Ergebnisse zu erhalten, doch ist auch hier die Versuchsfehlergrenze, die sich aus der geringen Menge der vorhandenen Essigsäure ergibt, weit größer als es für die Bestimmung der zu messenden Intensitätsdifferenzen wünschenswert ist. Hinsichtlich der Formel (3) mußte die Anwesenheit bzw. die Abwesenheit von Kohlenoxyd und Aethan als Endprodukt nachgewiesen werden. Daß die Umsetzung eines Aceton-Wassergemisches ganz oder zum Teil nach Formel (2) erfolgen könnte, hat eine wesentliche Stütze darin, daß der Formaldehyd insbesondere von Ciamician und Silber nachgewiesen wurde. Sie ist aus diesem Grunde nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Es war also zu untersuchen, ob wenigstens bei der Bestrahlung mit sehr großen Intensitäten Acetaldehyd oder Methylalkohol zu finden waren. Die Untersuchung ergab mit Sicherheit, daß Acetaldehyd in bestrahlten Aceton-Wassergemischen nicht nachzuweisen ist. Die von Friedrich und Bender bei ihrer Methode angewandte Farbreaktion muß also auf ein anderes Produkt hinweisen. Das Schiffsche Reagens spricht nicht nur spezifisch auf Acetaldehyd an, nicht einmal nur auf Aldehyde, sondern auch bei

einer Anzahl gewisser Ketone wird die Rotfärbung erhalten. Eine Entscheidung darüber, ob die Formel (2) nicht doch zutrifft, ist damit noch nicht zu erhalten. Es besteht die Möglichkeit der Oxydation intermediär gebildeten Acetaldehydes zu Essigsäure (vgl. Berthelot und Gaudechon, Compt. rend. 156, 223), die dann von der nach Formel (1) gebildeten nicht mehr zu unterscheiden wäre. Zwar ist nicht zu erwarten, daß die Oxydation quantitativ verläuft, auch soll zunächst übersehen werden, daß die angewandten Methoden außerordentlich empfindlich sind, aber die als Folge der Bestrahlung auftretenden Absolutmengen können ebenfalls sehr klein sein, so daß die Möglicheit nicht außer acht gelassen werden darf, es könnte bei der Oxydation die Konzentration des verbleibenden Acetyldehydes doch unter die Empfindlichkeitsgrenze der Farbreaktion sinken. Deshalb muß untersucht werden, ob von dem zweiten, nach Formel (2) gebildeten Produkt, dem Methylalkohol, etwas zu finden ist. Ein direkter Nachweis war ebenfalls nicht zu erhalten. Aber der Methylalkohol könnte sich dem Nachweis dadurch entziehen, daß er in Folgereaktionen ganz oder zum Teil wieder verschwindet, und zwar sind denkbar die beiden Reaktionen (4) und (5). Davon geht anscheinend die Oxydation zu Ameisensäure verhältnismäßig schwer, doch wurde dem Nachweis der Ameisensäure besondere Sorgfalt gewidmet, schon im Hinblick darauf, daß durch diese Untersuchung auch über die Möglichkeit der Formel (1a) entschieden wird. Alle Untersuchungen hatten ein negatives Ergebnis. Formaldehyd, der nach Formel (4) auftreten müßte, wurde gefunden, so daß zunächst nicht auszuschließen ist, daß seine Bildung auf dem geschilderten Wege als Folgeprodukt der Umsetzung nach Formel (2) oder (1a) erfolgen könnte. Wenn auf Grund der folgenden Untersuchungen die Annahme eines Reaktionsmechanismus nach Formel (2) und auch nach (1a) und (1b) dennoch verworfen wird, dann muß für die Entstehung des Formaldehydes gleichzeitig eine andere Erklärung gefunden werden. Diese erhält man aus der Möglichkeit, daß das Aceton durch die Bestrahlung auch in seiner Enolform hydrolysiert werden kann. Schließlich war noch wegen der Möglichkeit nach Formel (7) und der weiteren Möglichkeit, daß Essigsäure und Ameisensäure zu Kohlendioxyd photolysiert werden könnten, eine Untersuchung über die Bildung von Kohlendioxyd anzustellen, sowie Untersuchungen darüber, ob und welche Polymerisationsprodukte des Formaldehydes festzustellen sind und in welcher Weise das Entstehen einer weiteren Umsetzung des Formaldehydes die Reproduzierbarkeit der Farbreaktion, auf welche die quantitative Messung der Lichtintensität beruht, beeinträchtigt werden könnte.

Untersuchungsergebnisse.

Für alle Untersuchungen wurde das Aceton-Wassergemisch nach der Vorschrift, wie es in der Arbeit von Friedrich und Bender angegeben ist und zu den meteorologischen Strahlungsmessungen im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin regelmäßig verwandt wird, hergestellt. Das von der Firma Schering-Kahlbaum bezogene Aceton hatte einen Siedepunkt von 58,05°, der Siedepunkt des Aceton-Wassergemisches betrug 74,0°, sein Gefrierpunkt — 10°. Das unbestrahlte Gemisch ergab mit dem Schiffschen Reagens eine nur noch kaum erkennbare Rötung; Säuren waren nicht vorhanden.

Die Bestrahlung erfolgte in Quarzkolben mit eingeschliffenem Stopfen; der kugelförmige Teil des Kolbens hatte einen Durchmesser von ca. 3 cm und einen Inhalt von ca. 23 ccm. Nur der kugelförmige Teil wurde mit dem Gemisch gefüllt. Bringt man den gefüllten Kolben vor die Lichtquelle, so hat man in dem Aceton-Wassergemisch infolge der Absorption der U.V.-Strahlung im Aceton ein Intensitätsgefälle von der der Lichtquelle zugewandten nach der abgewandten Seite. Um Fehlern, die hierdurch sich einschleichen könnten, zu begegnen, wurde für eine Anzahl sowohl qualitativer Versuche wie insbesondere bei solchen Versuchen, bei denen es auf quantitative Bestimmungen ankam, ein Rührwerk eingebaut. Der Rührer ragte in den kugelförmigen Teil des Kolbens hinein. Der Kolben wude nach oben durch einen Schliff mit einer Quecksilberdichtung abgeschlossen. Bei den zum Teil über mehrere Tage sich erstreckenden Bestrahlungen vor der Quecksilberdampflampe hätten sich starke Temperaturerhöhungen störend bemerkbar gemacht. Um konstante Temperaturen zu erzielen, wurden bei diesen Versuchen Kolben verwandt, bei denen der kugelförmige Teil doppelwandig war, so daß Kühlwasser hindurchgeleitet werden konnte.

Als Lichtquelle diente für qualitative Versuche und für solche, bei denen es darauf ankam, Bestrahlungseffekte zu erhalten, wie sie den Strahlungsintensitäten im Freien zu verschiedenen Jahreszeiten und bei verschiedenen Witterungsverhältnissen äquivalent sind, die Sonnenstrahlung. Im übrigen wurde ein 220 Volt Quecksilberdampfbrenner (System Heräus „Jubiläumsmodell") verwandt. Bei kurzen Bestrahlungsversuchen und 15 cm Abstand von dem Brenner stieg die Temperatur in den Kolben nicht über 32°. Für lange Bestrahlungen und quantitative Untersuchungen wurden die oben angeführten wassergekühlten Kolben verwandt.

Nachweis der bei der Bestrahlung gebildeten Essigsäure.

Daß sich bei der Bestrahlung eines Aceton-Wassergemisches Essigsäure bildet, wurde bereits von Ciamician und Silber[34]), später von Berthelot und Gaudechon[35]) festgestellt. In mehreren Versuchsreihen wurden jeweils 3 bis 5 Kolben mit Aceton-Wassergemisch einer intensiven Bestrahlung unterzogen. Im Dachversuch wurde im Juli an 19 sonnenreichen Tagen bestrahlt. Vor der Quecksilberdampflampe in 40 cm Abstand wurden die Kolben 380 Stunden lang bestrahlt. Zwei Versuchsreihen wurden auch unter andauerndem Durchleitung von Sauerstoff mit etwa 30 Gasbläschen in der Minute vor der Lampe bestrahlt. Das bestrahlte Aceton-Wassergemisch reagierte sauer, es war vollkommen klar und nicht gefärbt. Es wurde mit Calciumkarbonat neutralisiert und vorsichtig auf dem Wasserbade abdestilliert. Das bei der Destillation im Kolben zurückbleibende Calciumsalz wurde untersucht. Es war leicht die Kakodylreaktion zu erhalten. Die Untersuchung mit Uranylformiat nach K r ü g e r und T s c h i r s c h[36]) zeigte unter dem Mikroskop nach kurzer Zeit die Bildung der charakteristischen Kristalle. Die quantitative Untersuchung des in das Silbersalz übergeführten Rückstandes ließ erkennen, daß sich außer der Essigsäure keine weitere Säure gebildet hatte.

Analysenwerte:

a) Dachversuch.
$CH_3COO.Ag$ = 166,904.
0,1112 g Substanz.
0,0714 g Ag.

Ag berechnet: 64,68 %.
Ag gefunden: 64,39 %.

b) Lampenversuch.
0,1010 g Substanz.
0,0651 g Ag.

Ag berechnet: 64,68 %.
Ag gefunden: 64,46 %.

c) Versuch in Gegenwart von Sauerstoff.
0,1247 g Substanz.
0,0801 g Ag.

Ag berechnet: 64,68 %.
Ag gefunden: 64,24 %.

Durch diese Resultate erscheint es ausgeschlossen, daß neben der Essigsäure auch Ameisensäure entsteht (vergl. Formel [1a], [5] und [6]), auch dann nicht, wenn die Lösung intensiv mit Sauerstoff in Berührung kommt.

[34]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 36, 1582.
[35]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend., 155, 207.
[36]) Krüger u. Tschirsch, Mik. 7, 320.

Nachweis von Methan.

Der Nachweis von Methan wurde ebenfalls von Ciamician und Silber[37]) erbracht. Drei Kolben mit je 23 ccm Aceton-Wassergemisch wurden in 20 cm Abstand von der Quecksilberdampflampe 72 Stunden lang bestrahlt. Sie waren mit einer CO_2- Entwicklungsapparatur verbunden und so angeordnet, daß der Gasstrom nacheinander die drei Kolben durchlief; das aus dem letzten Kolben austretende Gas wurde durch eine Lösung von schwefligsaurem Natrium, Schwefelsäure, Kalilauge und Wasser geleitet und dann in der Hempelbürette analysiert.

Angewandtes Gas: 4,7 ccm.
Kontraktion nach der Explosion: 7,24 ccm.
Kontraktion nach der Absorption des CO_2: 3,57 ccm.

Kohlenoxyd und Aethan wurden nicht gefunden, wodurch anzunehmen ist, daß die Formel (3) keine Berechtigung hat.

Nachweis des Methylalkohols.

Dieser kann nach der Ansicht von Bender und Schreiber nach dem Formelbild (2) entstehen. Es wurde versucht, denselben nach der Methode von Mannich und Fendler[38]) nachzuweisen. Diese Methode spricht noch auf Spuren von Methylalkohol an. Hierzu wurden Aceton-Wassergemische verwandt, die in Quarzkolben einer intensiven Ultraviolettbestrahlung (19 Tage im Sonnenlichte, 192 Stunden in 19 cm Abstand von der Quecksilberdampflampe) mit und ohne Einleiten von Sauerstoff unterzogen worden waren. Während der Bestrahlung entstandener Aldehyd wurde durch Bisulfit oder durch Destillation aus ammoniakalischer, anschließend aus saurer Lösung entfernt. Die Oxydation etwa gebildeten Methylalkohols wurde in der Kälte mit Schwefelsäure und Permanganat versucht. Das Untersuchungsergebnis war in allen Fällen, auch bei den Versuchen, bei denen während der Bestrahlung Sauerstoff eingeleitet wurde, negativ. Nach Ciamician und Silber[39]) kann etwaig gebildeter Methylalkohol mit Aceton in zwei Richtungen reagieren: einmal eine Reduktion des Acetons zu Isopropylalkohol und Bildung von Formaldehyd:

$$\begin{matrix} CH_3CO.CH_3 \\ \\ CH_3OH \end{matrix} = CH_3CH.(OH).CH_3 + H.COH \ ,$$

[37]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 36, II, 1582.
[38]) Mannich u. Fendler, Ph. z. H. 46, 794.
[39]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 43, 945; 44, 1280.

das anderemal eine Addition zu Dimethyläthylenglykol:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \backslash \\ CO \\ / \\ CH_3 \end{matrix} + CH_3OH = \begin{matrix} CH_3 \\ \backslash \\ C.(OH)CH_2OH \\ / \\ CH_3 \end{matrix} .$$

Diese Körper konnten in den bestrahlten Aceton-Wassergemischen ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die Reaktion nach Reif[40]) mit 0,5 %iger Piperonallösung und Schwefelsäure ergab nach der Zugabe von 30 %iger Essigsäure keine Färbung. Es ist aus diesen Untersuchungen zu entnehmen, daß sich Methylalkohol bei der Bestrahlung nicht bildet und eine Reaktion nach dem Formelbild (2) abzulehnen ist.

Die Untersuchung auf Aldehyde wurde ebenfalls an intensiv bestrahlten Aceton-Wassergemischen vorgenommen.

Acetaldehyd.

Die Bildung des Acetaldehyds wird von Schreiber und Bender nach Formel (2) in Erwägnug gezogen. Acetaldehyd läßt sich durch die kirschrote Färbung mit Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Alkali und auch durch die Blaufärbung mittels Piperidin und Nitroprussidnatrium[41]) erkennen. Beide Reaktionen sind spezifisch für Acetaldehyd, insbesondere die letztere ist außerordentlich empfindlich, denn man kann mit ihr noch Konzentrationen des Aldehydes von 1 : 5000 sicher erkennen. Die Reaktionsgrenze ist bei einer Verdünnung von 1 : 12 000 noch nicht erreicht. Nach Entfernung der Säuren wurden die Destillate der bestrahlten Lösungen nach diesen beiden Methoden untersucht, doch konnte keine für den Acetaldehyd typische Färbung erhalten werden, so daß die Bildung von Acetaldehyd nach Formel (2) unwahrscheinlich ist. Auch dieser Befund spricht gegen die Annahme einer Reaktion nach Formel (2).

Formaldehyd.

Bei Gegenwart genügender Mengen Sauerstoff wurde von Ciamician und Silber[42]) in bestrahlter Aceton-Wasserlösung (5 g Aceton in 15 g Wasser in einer Sauerstoffatmosphäre 5 Monate lang belichtet) auch Formaldehyd gefunden. Ebenso stellten

[40]) Reif, Ztschr. Leb. 55, 204; 57, 277; 60, 243.
[41]) v. Bittó, A. 267, 376;
L. Levin, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 32, III, 3389.
[42]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 46, III, 3077.

N. R. Dhar und Bhargava[43]) bei der photochemischen Oxydation der Acetonlösung eine Bildung von Formaldehyd fest. Plotnikow versucht die Bildung des Formaldehydes dadurch zu erklären, daß er annimmt, die gebildeten Säuren müßten infolge weiterer Photolyse Kohlendioxyd ergeben, aus dem mit Wasser Formaldehyd und Zucker entstehen könnten. M. Qureshi und N. A. Tahir[44]) finden in einer bestrahlten Acetonlösung neben Essigsäure noch Formaldehyd. Die der intensiven Ultraviolettbestrahlung ausgesetzte Acetonlösung wurde, nachdem die Säuren durch Karbonat gebunden worden waren, auf dem Wasserbade abdestilliert. Das erhaltene Destillat wurde mit 1%iger Phenylhydrazinchloridlösung, Ferricyankali und Salzsäure versetzt, wobei die für Formaldehyd typische Rotfärbung eintrat. Nach Rimini und Schryver[45]) liegt die Empfindlichkeitsgrenze dieser Formaldehydreaktion bei 1 : 1 000 000. Weiterhin konnte der Formaldehyd durch Oxydation zu Ameisensäure und diese als solche erkannt werden. Der von dem durch Neutralisation mit Calciumkarbonat von den Säuren durch Destillation abgetrennte Anteil wurde eine Zeit lang mit frisch bereitetem Silberoxyd verrührt und nachdem die Oxydation ihr Ende erreicht haben mußte, wurde zur Ausfällung des Silbers Barytwasser hinzugegeben und die Säure in das Bariumsalz übergeführt, abgenutscht und eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Phosphorsäure behandelt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die wässrige Lösung mit Natronlauge neutralisiert und auf dem Wasserbade eingeengt. Der so erhaltene Rückstand zeigte die für Ameisensäure typische Reaktion mit Mercurichlorid, womit die Bildung von Formaldehyd nachgewiesen ist. Ein angestellter Blindversuch mit unbestrahlter Acetonlösung fiel negativ aus. Formaldehyd wurde sowohl bei Lösungen, die ohne Durchleiten von Sauerstoff bestrahlt worden waren, wie auch bei solchen, denen während der Bestrahlung Sauerstoff zugeführt wurde, nachgewiesen, doch konnte beobachtet werden, daß in letzterem Falle die Färbung durch das Schiff'sche Reagens etwas intensiver war.

Ameisensäure.

Diese soll, wie Ciamician und Silber[46]) angeben, bei nicht völligem Luftabschluß durch Ultraviolettbestrahlung aus der

[43]) N. R. Dhar u. Bhargava, Nature, 132, 30.
[44]) M. Qureshi u. N. A. Tahir, Nature, 127, 522, 4/4.
[45]) Rimini u. Schryver, Bull. 20, 896; Proc. Roy. Soc. 82, 226.
[46]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 36, 1582.

Acetonlösung entstehen (Formelbild [1a]). Dagegen vertritt Plotnikow die Ansicht, daß sich die Ameisensäure durch Oxydation des nach Formel (1b) entstandenen Methans bilden könnte, außerdem ist nach Formel (6) eine Oxydation von Formaldehyd zu Ameisensäure vorstellbar . Aus sehr intensiv bestrahlten Aceton-Wassergemischen mit und ohne Einleiten von Sauerstoff wurden, wie bereits beim Nachweis der Essigsäure dargestellt, etwa gebildete Säuren als Calciumsalze abgeschieden. Die quantitative Untersuchung dieses Salzes ergab, daß es sich nur um Essigsäure handelt.

Darüber hinaus wurde das Salz auch noch direkt auf Ameisensäure untersucht: 1. mit Mercurichlorid, anschließendem Erwärmen und Versetzen mit Ammoniak, 2. mikrochemisch nach Wenzel[47]), wobei sich bei Anwesenheit von Ameisensäure die typischen Kristalle von Ceroformiat bilden müßten. Die letztere Reaktion ist so empfindlich, daß sie noch in einer Verdünnung von 1 : 3000 anspricht. Alle Untersuchungen verliefen negativ, so daß die Bildung von Ameisensäure in bestrahlten Aceton-Wassergemischen nicht bestätigt werden konnte.

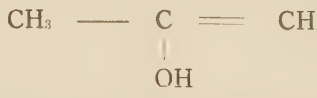
Kohlendioxyd.

Dieses kann nach Formel (7) durch den Zerfall etwa gebildeter Ameisensäure entstehen; auch Essigsäure soll nach einer Angabe von Berthelot und Gaudechon[48]) im mittleren bis äußersten Ultraviolett eine Photolyse unter Abspaltung von Kohlendioxyd erleiden. Zum Nachweis, ob Kohlensäure bei der Bestrahlung entsteht, wurden die Quarzkolben mit einem Gasableitungsrohr versehen, das in Barytwasser mündete. Bei den Versuchen im Sonnenlicht wurde bei der Bestrahlung ein angebrachtes Hahnsystem geschlossen und nach der Bestrahlung etwa gebildetes Kohlendioxyd durch Einblasen von Luft, die sorgfältigst von Kohlendioxyd befreit worden war, unter gleichzeitigem Erwärmen in das Barytwasser übergetrieben. Bei Versuchen vor der Quecksilbedampflampe wurde im Prinzip ebenso verfahren, nur mit dem Unterschied, daß bereits während der Bestrahlung das geöffnete Gasableitungsrohr in das Barytwasser mündete. Außerdem wurden Bestrahlungen ausgeführt, bei denen andauernd Sauerstoff durch das Aceton-Wassergemisch hindurchperlte und das austretende Gas in Barytwasser geleitet wurde. Auch bei sehr intensiven Bestrahlungen konnte keine Trübung des Barytwassers beobachtet werden.

---

[47]) Wenzel, Mik., 11, 79.
[48]) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend., 156, 68.

An Hand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse konnte die Primärreaktion, der photochemische Zerfall des Acetons bei Gegenwart von Wasser in Essigsäure und Methan sichergestellt werden. Die von H. Schreiber und M. Bender angenommene Reaktion (2) konnte dagegen nicht bestätigt werden. Weiterhin gelang es nicht, eine von Ciamician und Silber angenommene Bildung von Ameisensäure nach Formelbild (1a und 1b) zu erhalten. Dagegen konnte in dem bestrahlten Aceton-Wassergemisch Formaldehyd sicher erkannt werden, obgleich es schwierig ist, die Bildung dieses Aldehydes zu erklären. Es wäre immerhin möglich, daß derselbe sich im Anschluß an etwa gebildeten Methylalkohol und dessen Umsetzung mit Aceton bildet. Dagegen spricht aber, daß es nicht gelang, die durch die Reaktion mit Methylalkohol und Aceton sich bildenden Stoffe, Formelbild (4) zu erfassen. Eine Erklärungsmöglichkeit liegt in der Annahme, daß die Enolform des Acetons oxydierend verändert wird unter Bildung von Formaldehyd und Essigsäure. Jedoch ist, wie Mollwyn Hughes[49]) angibt, die Konzentration der Enolform des Acetons im Gegensatz zu der des Acetessigesters im Gleichgewicht so gering, daß sie nicht durch einen Anfangsverbrauch von Jod nachgewiesen werden kann. Ebenso versagt die für Enole typische Eisenchloridreaktion. Daß neben der Ketoform des Acetons noch eine Enolform vorhanden ist, konnte durch kinetische Messungen bei der Bromierung des Acetons bewiesen werden[50]). Mit dem Reagieren der Enolform des Acetons rechnen auch Bielecki und Henri[51]), die in einem Beitrag zum Studium der Tautomerie erwähnen, daß die Absorption des Acetons in alkalischer Lösung etwas zunimmt, in saurer dagegen etwas abnimmt. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird durch die Anwesenheit einer geringen Menge der Enolform angenommen. Diese stellt einen Methylvinylalkohol dar.



Wenn man diese Doppelbindung geometrisch betrachtet, so sieht man, daß die beiden Kohlenstofftetraeder nicht wie bei der einfachen Bindung mit nur einer Ecke zueinander liegen, sondern sich mit einer ganzen Tetraederkante berühren. Es müssen also zwei Affinitäten um einen gewissen Winkel aus ihrer anfänglichen Lage herausgedreht

[49]) Mollwyn Hughes, Reaction in solution, pg. 46 ff.
[50]) Orthner-Reichel, Organ. Praktikum, pg. 127, 1929.
[51]) Bielecki u. Henri, Compt. rend. 158, 1022—1025.

worden sein, so daß an dieser Stelle durch die entstandene Spannung eine Angriffsstelle im Molekül vorhanden ist. Bei einer Oxydation müßte das Molekül an dieser Stelle zersprengt werden und sich zunächst Essigsäure und Formaldehyd bilden. Hiermit wäre dann eine Erklärung für das Auftreten von Formaldehyd in einer bestrahlten Aceton-Wasserlösung gegeben.

Diese Bildung von Formaldehyd fordert nun, daß man weiter untersucht, inwieweit sich derselbe im Laufe der Bestrahlung verändern kann. Pribram und Franke[52]) untersuchten eine wässrige Formaldehydlösung, die in Gegenwart von Katalysatoren der Ultraviolettbestrahlung ausgesetzt worden war, und fanden, daß bei der Belichtung eine Kondensation des Aldehydes stattgefunden hatte. Ebenso konnte von den gleichen Autoren hierbei eine Bildung von Ameisensäure beobachtet werden. Benrath[53]) versucht die Bildung der Säure dadurch zu erklären, daß er annimmt, daß sich zunächst aus zwei Formaldehydmolekülen der Ameisensäuremethylester bildet und dieser dann verseift; als primäres Kondensationsprodukt könnte aber auch der Glykolaldehyd entstehen, den man durch seine Fähigkeit, Osazone zu bilden, erkennen müßte. Durch die Arbeiten von G. Klein war die Anschauung A. v. Bayers bestätigt worden, daß bei der Kohlensäureassimilation der Pflanze der Formaldehyd das Zwischenprodukt bei der Umwandlung derselben in Kohlehydrate darstelle. Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob sich der Formaldehyd in der bestrahlten Aceton-Wasserlösung nicht zu dem einfachsten Monosaccharid, dem Glykolaldehyd, umlagern könnte. Immerhin war dabei zu berücksichtigen, daß die durch die Bestrahlung aus dem Aceton-Wassergemisch erhaltene Menge an Formaldehyd eine sehr geringe war, so daß der Glykolaldehyd, der ja erst als Folgeprodukt im Anschluß an die Formaldehydbildung entstehen konnte, sich dem Nachweis entziehen könnte. Benrath[54]) konnte in einer Formaldehydlösung, die in Gegenwart von Eisenchlorid belichtet wurde, Glyoxal nachweisen. Es ist denkbar, daß diese Reaktion über den Glykolaldehyd als Zwischenstufe verläuft, und dieser sich durch die Wirkung des Eisenchlorids in Glyoxal umwandelt. Eine Bildung von Ameisensäure konnte bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden, denn sie würde bei ihrer Bildung zu Salzsäure und Kohlendioxyd durch das Eisenchorid oxydiert werden. Bei den angestellten Versuchen an einer bestrahlten wässrigen Formaldehydlösung konnte die angenommene Kondensation des Formaldehydes zu Glykolalde-

[52]) Primbram u. Franke, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 44, 1035 .
[53]) Benrath, A. 382, 222.
[54]) Benrath, J. pr. 72, 223.

hyd als Folge der Ultravioletteinstrahlung bestätigt und der Glykolaldehyd durch sein p-Nitrophenylosazon erkannt werden. Dagegen gelang es nicht, aus einer bestrahlten Aceton-Wasserlösung einen entsprechenden Körper zu erhalten, der der Analyse unterzogen werden konnte. Doch kann auf Grund des ganzen Verhaltens des nach dem Aufarbeiten aus den Bestrahlungsversuchen erhaltenen Stoffes: Nitrohydroxylaminreaktion, Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung und die Gelbfärbung durch Kalilauge angenommen werden, daß sich im Verlaufe der Ultraviolettbestrahlung ein gewisser Anteil des gebildeten Formaldehyds zu Glykolaldehyd kondensiert.

Untersuchung über die Kondensation von Formaldehyd zu Glykolaldehyd in bestrahlten Aceton-Wassergemischen.

In den oben beschriebenen Reaktionsgefäßen wurde zunächst die Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf eine 20 %ige wässrige Formaldehydlösung untersucht, die in einer Entfernung von 19 cm von der Quecksilberdampflampe bestrahlt wurde. Die Lösung erreichte hierbei eine Temperatur von 31° und zeigte vor der Bestrahlung in der Kälte gegenüber Fehling'scher Lösung kein Reduktionsvermögen, während eine Probe einer 18 Minuten lang belichteten Lösung schon deutliches Reduktionsvermögen besaß. Es fand alsbald nach Zugabe der Fehling'schen Lösung zu einer Probe der bestrahlten Aldehydlösung eine Abscheidung von Kupferoxydul statt. Zu weiteren Untersuchungen wurde die Formaldehydlösung 192 Stunden lang der Einwirkung der Quecksilberdampflampe ausgesetzt. Der Inhalt der Bestrahlungsgefäße änderte sich nicht äußerlich wahrnehmbar; durch ein angesetztes Manometerrohr konnte während der Bestrahlung kein Gasdruck festgestellt werden. Insgesamt wurden 7 Kolben bestrahlt, deren Inhalte nach dem Bestrahlungsversuch vereinigt wurden. Sie reagierten schwach sauer und wurden bei Wasserstrahlvakuum abdestilliert, wobei nach einiger Zeit eine Trübung beobachtet wurde. Jetzt wurde die Destillation unterbrochen und der Kolbeninhalt in eine Schale gegeben, wobei die ganze Masse beim Einstellen in Eiswasser zu einem Kristallbrei erstarrte. Ebenso wie das Destillat reduzierte eine Probe hiervon Fehling'sche Lösung sofort. Die oben erhaltene Kristallmasse wurde verschiedentlich mit Wasser aufgenommen und vorsichtig eingedampft. Etwa noch vorhandener Formaldehyd mußte somit vollständig verjagt worden sein. Beim Eindampfen hinterblieb eine dicke gelbe Flüssigkeit, die sauer reagierte und sich leicht in Alkohol löste. Nach dem Entfernen desselben wurde im Exiccator getrocknet und anschließend mit Phenylhydrazin und Essigsäure behandelt, wobei sich beim Reiben mit dem Glasstab alsbald ein Niederschlag von gelbbrauner Farbe abschied. Dieser wurde abgenutscht und dreimal aus wenig Alkohol umkristallisiert. Das Osazon hatte schließlich einen konstanten Schmelzpunkt von 167°. Da die Menge für eine weitere Untersuchung zu gering war, wurde eine neue Versuchsreihe angesetzt und das Reaktionsprodukt, wie oben angegeben, aufgearbeitet, wodurch insgesamt 1,3 g Substanz erhalten wurden. Hieraus wurde versucht, das Osazon zu erfassen. Die erhaltene Substanz wurde mit einer essigsauren Lösung von p-Nitrophenylhydrazin be-

handelt, wobei nach zwei Tagen ein dunkelfarbiger Niederschlag ausgeschieden wurde, der von der Flüssigkeit abgenutscht und mit wässrigem Alkohol ausgekocht wurde. Der Rückstand wurde in heißem Pyridin gelöst und durch vorsichtiges Hinzugeben von Toluol daraus eine kleine Menge eines roten Kristallpulvers gefällt, das anfänglich einen Schmelzpunkt von 299—301° hatte. Durch dreimaliges Lösen in Pyridin und Ausfällen in Toluol konnte der Schmelzpunkt konstant auf 309,5° gebracht werden. (Alle Schmelzpunktswerte sind korrigiert angegeben.) Das gebildete p-Nitrophenylosazon wurde analysiert.

Glykolaldehyd-p-Nitrophenylosazon $C_{14}H_{12}O_4N_6$ = 328,144.

3,379 mg Substanz.
6,321 mg CO_2. Gefunden: 51,09 %, berechnet: 51,19 %.
1,197 mg H_2O. Gefunden: 3,95 %, berechnet: 3,66 %.

Stickstoffbestimmung.
0,0901 g Substanz.
20,2 ccm Stickstoff.
t = 18°, 768 mm Hg. Gefunden: 25,81 %, berechnet: 25,61 %.

Daß diese Kondendation eine reine Folge der Lichtreaktion ist, wurde in einem Kolben, der an Stelle des Kühlwassers als Strahlenfilter eine verdünnte Chininsulfatlösung enthielt, nachgewiesen. Durch eine schwarze Lackierung des Kolbenhalses oberhalb der Filterflüssigkeit wurde dabei ferner ungewollte Strahlung ausgeschaltet. Der so vorbereitete Kolben wurde bestrahlt, während zum Vergleich daneben Formaldehydlösung wie üblich bestrahlt wurde. Diese zeigte wiederum nach 19 Minuten Bestrahlung gegenüber Fehling'scher Lösung Reduktionswirkung, wohingegen in dem Kolben, der das ultraviolette Licht durch Chininsulfatlösung gefiltert erhielt, eine solche nicht zu beobachten war.

Es wurde nun versucht, die Kondensation von Formaldehyd auch in dem bestrahlten Aceton-Wassergemisch direkt nachzuweisen. Sieben Kolben wurden 220 Stunden lang in 20 cm Abstand von der Quecksilberdampflampe bestrahlt. Parallel dazu lief ein Dachversuch, bei dem das Aceton-Wassergemisch 17 Tage lang der intensiven Sonnenbestrahlung ausgesetzt wurde. Die bestrahlten Lösungen, sowohl aus dem Versuch vor der Lampe als auch aus dem im Sonnenlichte wurden abdestilliert, wobei in dem Destillationskolben eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit hinterblieb, die auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, sich zu einer zähen Flüssigkeit verdickte und in Wasser löslich war. Dasselbe Produkt wurde erhalten, wenn man eine unbestrahlte Acetonlösung in der gleichen Weise behandelte. Jedoch zeigte es sich, daß dieses Produkt

in ein wenig Wasser gelöst, mit Nitrohydroxylamin und Kalilauge nach dem Ansäuern und Zugeben eines Tropfens Ferrichloridlösung eine kaum erkennbare Rotfärbung ergab gegenüber der, die mit dieser Reaktion an dem aus der Bestrahlung erhaltenen Rückstande beobachtet werden konnte. Hierbei trat eine deutlich wahrnehmbare rosarote Färbung ein. Weiterhin färbte sich die wässrige Lösung des aus der Bestrahlung erhaltenen Produktes im Gegensatz zu dem aus der unbestrahlten Aceton-Wasserlösung erhaltenen mit Kalilauge beim Erwärmen gelb. Es wurde nun versucht, das Phenylosazon oder das p-Nitrophenylosazon aus dem Bestrahlungsprodukt zu gewinnen. Leider waren die erhaltenen Substanzmengen derartig gering, daß es nicht gelang, irgendein Osazon in kristallisierter Form zu erhalten. Dagegen schieden sich immer schmierige Produkte aus. Jedoch konnte eine Reduktionswirkung festgestellt werden: ein Tropfen der in Wasser aufgenommenen Substanz sowohl aus dem Bestrahlungsversuch vor der Quecksilberdampflampe, als auch aus dem Dachversuch, schied bei Zugabe eines Tropfens von Fehling'scher Lösung Kupferoxydul aus, während dies bei dem aus der unbestrahlten Aceton-Wasserlösung erhaltenen Produkt nicht geschah.

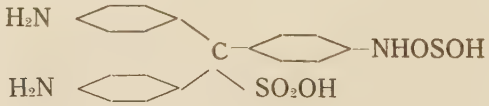
Das kolorimetrische Ergebnis beim Behandeln einer Probe des in Gegenwart von Sauerstoff bestrahlten Aceton-Wassergemisches hatte eine stärkere Färbung beim Versetzen mit Fuchsinschwefligersäure ergeben, als bei den Bestrahlungsversuchen in Abwesenheit von Sauerstoff. Es mußte also eine stärkere Aldehydbildung als Folge der Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff eingetreten sein. Es schien deshalb aussichtsreich, vielleicht aus einer solchen Bestrahlungsserie das erhoffte Kondensationsprodukt zu erfassen. Zu diesem Zwecke wurde die übliche Aceton-Wasserlösung ca. 70 Stunden lang in 4 cm Abstand von der Quecksilberdampflampe unter Einleiten von Sauerstoff und Kühlung durch umströmendes Wasser bestrahlt. Die Temperatur in den 6 Bestrahlungskolben stieg bis auf 52°. Die vereinigten bestrahlten Lösungen wurden auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand verschiedentlich eingedampft, wobei wieder hellbraune Tröpfchen hinterblieben, jedoch verhältnismäßig mehr als bei dem Bestrahlungsversuch in Abwesenheit von Sauerstoff. Sie lösten sich in Alkohol und reagierten mit Fehling'scher Lösung. Nach dem Entfernen des Alkohols, Trocknen und anschließendem Lösen in wenig Wasser wurde mit Phenylhydrazin und Essigsäure behandelt, wobei es endlich gelang, einen kristallisierten Körper zu erhalten; das erhaltene Produkt war von heller Farbe und wurde nach dem Abnutschen vorsichtig in Alkohol gelöst. Beim Verdunsten desselben schieden sich Kristalle aus, die,

nachdem sie auf einer Tontafel getrocknet worden waren, im Rohre bei 164° schmolzen.

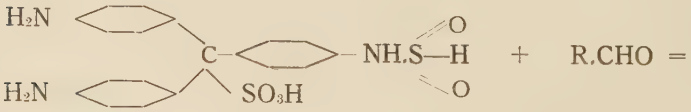
Die Untersuchungen zeigen also, daß bei Bestrahlung von Aceton-Wassergemischen, wie sie nach dem Verfahren von Friedrich und Bender benutzt werden, unter gewöhnlichen Verhältnissen Glykolaldehyd als Kondensationsprudukt des sich bildenden Formaldehydes als kristallisierter und analysierbarer Körper zwar nicht zu erfassen ist, weil die Mengen zu klein sind, daß aber die aus den bestrahlten Lösungen gewonnenen Produkte Glykolaldehydreaktionen ergeben. Bei Gegenwart von Sauerstoff und sehr intensiver Bestrahlung konnte jedoch das Phenylhydrazon erhalten und durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden.

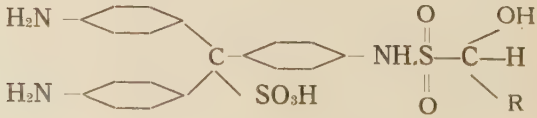
Das Verfahren von Friedrich und Bender.

Auf Grund der angestellten Untersuchungen läßt sich jetzt annehmen, daß nicht, wie H. Schreiber angibt, Acetaldehyd mit der Fuchsinschwefligensäure die Rotfärbung hervorruft, vielmehr kommen für deren Auftreten Formaldehyd und aus diesem im Verlaufe der Bestrahlung durch Kondensation sekundär gebildeter Glykolaldehyd in Frage. Diese beiden Stoffe sind es, die mit der N-Sulfinsäure der Fuchsinleukosulfonsäure:

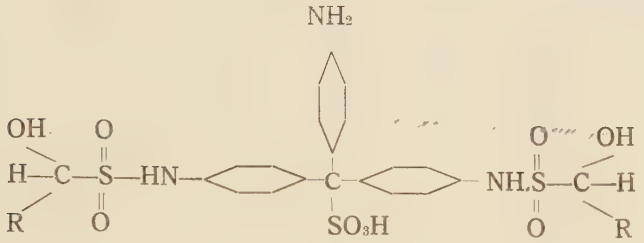


die ungefärbte Verbindung:

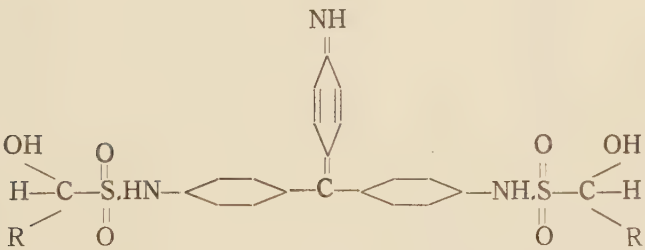




ergeben. Nun reagiert SO_2 an der zweiten Aminogruppe und Aldehyd lagert sich weiter an:



Durch den Verlust der am Kohlenstoffatom haftenden Sulfonsäuregruppe geht dieser Körper in den die Farbreaktion ergebenden chinoïden über:



Durch die Tatsache, daß sich aus dieser Verbindung nach einer gewissen Zeit Aldehydbisulfit und Fuchsinschwefligesäure wieder abspaltet und eine Entfärbung der Lösung eintritt, war es für die Handhabung der Meßmethode von Wichtigkeit, festzustellen, wann dieser Zeitpunkt erreicht wird. Zu diesem Zwecke wurden je 19 ccm von der bestrahlten Lösung mit 1 ccm Färbungsreagens versetzt und in Abständen von etwa einer halben Stunde am Kolorimeter gegen unbestrahlte, ebenfalls 10 ccm Lösung mit 1 ccm Reagens versetzt, durchgemessen. Es stellte sich heraus, daß die größte Farbtiefe etwa 17 Stunden nach dem Zugeben der Fuchsinschwefligensäure zu dem bestrahlten Aceton-Wassergemisch eintritt. Die folgende Tabelle gibt einen Ueberblick hierüber.

d_2 = 1 mm.
Faktor K = 1,03 für 21° C.

Zeit:	Ablesung d_1:	K. $\frac{d_1 - d_2}{d_2}$
0,30	2,20	1,23
1,00	2,20	1,23
1,40	2,21	1,25
2,30	2,21	1,25
3,30	2,21	1,25
4,40	2,23	1,27
6,00	2,23	1,27
8,00	2,24	1,28
9,00	2,27	1,30
10,00	2,30	1,34
11,00	2,34	1,38
12,40	2,39	1,43
14,30	2,40	1,44
15,30	2,41	1,45
16,00	2,40	1,44
17,00	2,41	1,45
17,30	2,41	1,45
18,00	2,40	1,44
19,00	2,40	1,44
19,30	2,35	1,39
20,25	2,32	1,35
21,00	2,27	1,30
21,30	2,26	1,29
23,00	2,10	1,13

Es lag nun nahe, sich einen Ueberblick darüber zu verschaffen, welche Mengen an Aldehyd sich bilden. Zu diesem Zwecke wurden Aldehydlösungen bekannter Konzentrationen in dem Aceton-Wassergemisch hergestellt und diese als Standardlösungen für die Aldehydkonzentration benutzt. In Abbildung 1 sind die Kurven einiger Bestrahlungsserien wiedergegeben, die mit diesen Standardlösungen verglichen wurden. Es wurde dabei so verfahren, daß eine hinreichende Anzahl Quarzkölbchen der Bestrahlung ausgesetzt wurden. Nach gewissen Zeitabständen wurde eines nach dem anderen zur Untersuchung entfernt. Kurve 1 und 2 in Abbildung 2 zeigen Bestrahlungen vor der Quecksilberdampflampe. Man sieht aus dem Verlauf der Kurven, daß bei der Bestrahlung die Aldehydkonzentration bei einer bestimmten Größe zu einem Stillstand gelangt. Bei Kurve 1 wurde Sauerstoff eingeleitet, bei Kurve 2 dagegen nicht. Die Höhe der zu erreichenden Aldehydkonzentration hängt bis zu einem gewissen Grade von der vorhandenen Sauerstoffmenge ab. Es ist

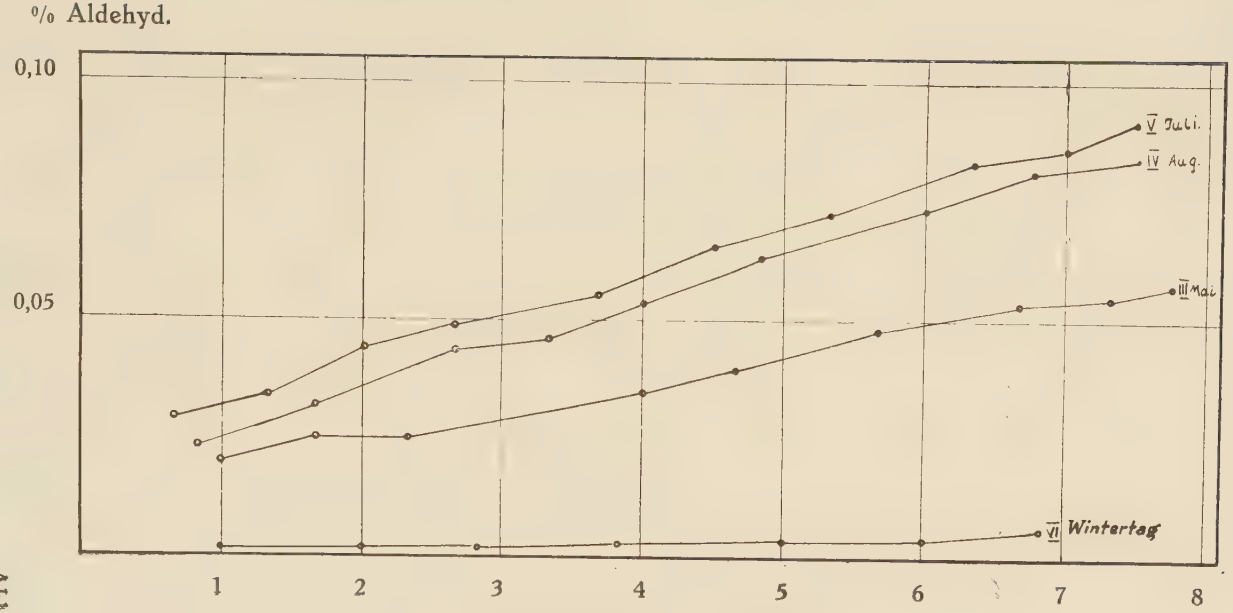
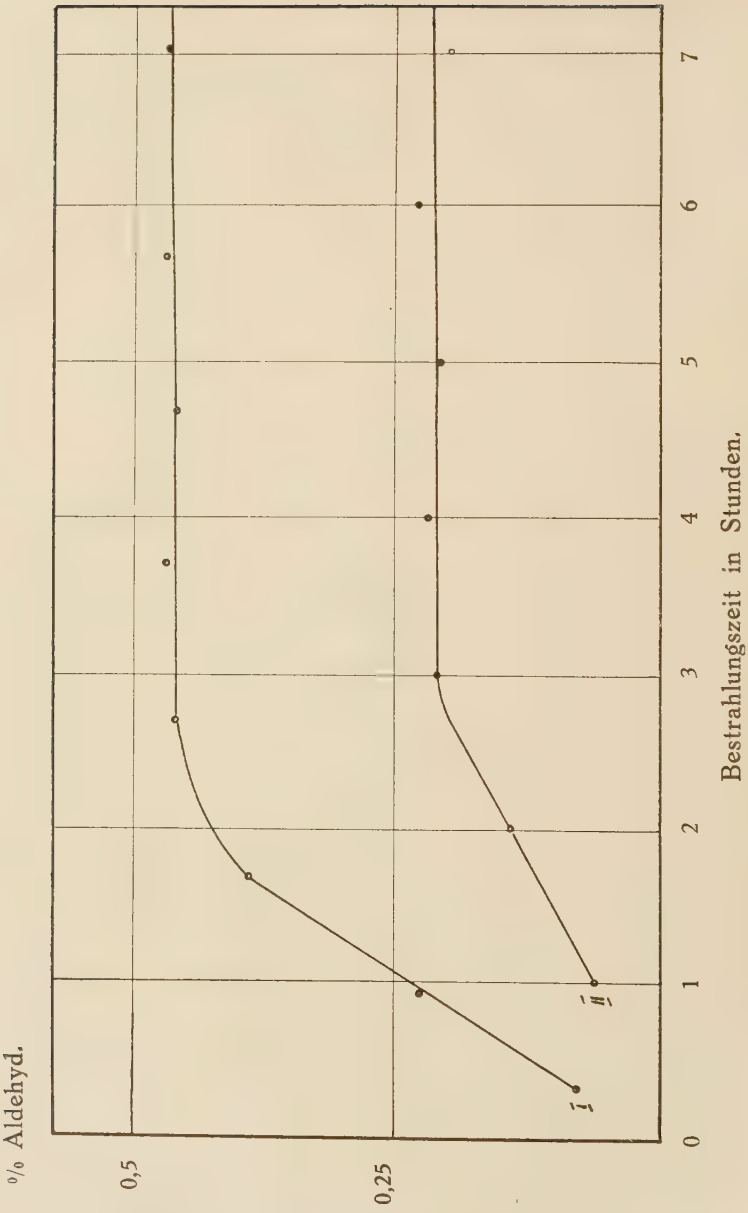

% Aldehyd.
0,10
0,05
V Juli.
IV Aug.
III Mai
VI Wintertag
1
2
3
4
5
6
7
8
Bestrahlungszeit in Stunden.

Abb. 1.



Die Abhängigkeit der Aldehydmenge in Aceton-Wassergemischen von der eingestrahlten Intensität.
I. Unter Einleiten von Sauerstoff.
II. Ohne Einleiten von Sauerstoff.

Abb. 2.

nicht ohne weiteres zu entscheiden, worin das Gleichgewicht, das hier eintritt, eigentlich besteht. Als Möglichkeiten bestehen der weitere Zerfall des Aldehydes oder der Verbrauch des Enols bei nicht hinreichend schneller Nachbildung. Für die Dosimetrie nach dem Verfahren von Friedrich und Bender ist demgegenüber die Tatsache wichtiger, daß das Gleichgewicht bereits bei verhältnismäßig niedrigen Aldehydkonzentrationen erreicht wird. Die Frage der Proportionalität der Kolorimeterwerte zur eingestrahlten Intensität, die grundlegend wichtig für die Methode ist, wurde relativ bereits von Bender und Schreiber[55]) untersucht. Aus den hier mitgeteilten Kurven sind die Aldehydkonzentrationen ablesbar bis zu denen, wo mit hinreichender Proportionalität zwischen eingestrahlter Intensität und Bestrahlungseffekt zu rechnen ist. Als wichtige Forderung kommt hinzu, daß hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration bei allen Untersuchungen gleiche Verhältnisse herrschen müssen, wenn man vergleichbare Resultate erhalten will. Dieses ist besonders wichtig, wenn man das Verfahren zur Dosimetrie von künstlichen Lichtquellen benutzen will, da dann die eingestrahlten Intensitäten in derselben Größenordnung liegen. Für andere Zwecke, wie z. B. die Registrierung der Tagesdurchschnitte durch längere Zeiträume hindurch, wird der Fehler bereits unbedeutend, da dann die Absolutwerte größenordnungsmäßig verschieden sind. Dieses zeigt z. B. deutlich ein Vergleich der Kurven 3 und 4 in Abb. 1, die Versuchsserien im Freien darstellen. Sie wurden in derselben Weise erhalten wie vor der Quecksilberdampflampe, nur waren die Temperaturverhältnisse andere. Die Kurven zeigen weiterhin, daß man zu Jahreszeiten, in denen die Intensität des kurzwelligen Ultravioletts der Sonnen- und Himmelsstrahlung verhältnismäßig niedrig bleibt, mit einer einmaligen Füllung der Quarzkolben ausreicht, um die Tagessumme der Intensität bestimmen zu können. Im Hochsommer dagegen, besonders während der Mittagszeit, muß mindestens zweistündig gewechselt werden. Die Tagessummenwerte können durch Summieren der Aldehydwerte der Einzelmessungen erhalten werden.

---

[55]) Bender u. Schreiber, Meteorol. Ztsch. 1930, 285; 1933, 399.

Die photochemische Umsetzung von Monochloressigsäure und ihre Verwendung zur Ultraviolettdosimitrie.

Im Anschluß an die Untersuchungen über den photochemischen Zerfall des Acetons im ultravioletten Licht wurde nach weiteren Reaktionen Umschau gehalten, deren photochemische Umsetzung die Möglichkeit zu einer weiteren Methode für die Messung der Ultraviolettintensität ergeben könnte. Ausschlaggebend ist dafür ein günstiges Absorptionsgebiet, ein klar zu verfolgender Reaktionsablauf und die quantitative Erfassung eines sich im Verlaufe der photochemischen Umsetzung bildenden Endkörpers.

Nach Rudberg[56]) absorbiert die Monochloressigsäure im kurzwelligen Ultraviolett (λ = 313 bis 254 mμ) sehr stark. Im Hinblick auf die biologischen Wirkungsspektren, auf die es uns bei unserer Fragestellung besonders ankommt, interessiert insbesondere der Anstieg der Absorptionskurve von 300 mμ an nach den kürzeren Wellenlängen zu. In der Abbildung ist die Absorptionskurve der Monochloressigsäure zur Darstellung gebracht. Die Messung derselben wurde folgendermaßen vorgenommen: Das Licht einer konstant brennenden Quecksilberdampflampe wurde mit Hilfe eines Quarzdoppelmonochromators weitgehendst monochromatisiert und die den Austrittsspalt verlassende Strahlung der einzelnen Wellenlängen durch planparallele Quarzküvetten geschickt, die entweder die wässrige Lösung der Säure oder nur das Lösungsmittel enthielten. Die durch das Lösungsmittel oder die Lösung hindurchgehende Intensität wurde mit Hilfe einer Kaliumzelle verglichen und daraus die in der Abbildung eingetragenen $\log \frac{J}{J_0}$-Werte erhalten.

Die Werte steigen von 334 mμ bis 280 mμ über eine Größenordnung verhältnismäßig steil an, bei 280 mμ befindet sich ein Maximum, dann nimmt die Absorption bis 254 mμ wiederum um eine Größenordnung zu. Die Kurve zeigt also einen verhältnismäßig einfachen Verlauf und die photochemische Umsetzung der Monochloressigsäure scheint danach geeignet, worauf auch schon Dain und Pusenkin[57]) hinwiesen, zur Bestimmung des kurzwelligen Anteiles der Sonnenstrahlung herangezogen zu werden. Aber auch für den

[56]) Rudberg, Ztschr. f. Phys., Bd. 24, 247 (1924).
[57]) Dain u. Pusenkin, Russ. Journ. Phys. Chem., 4, 478.

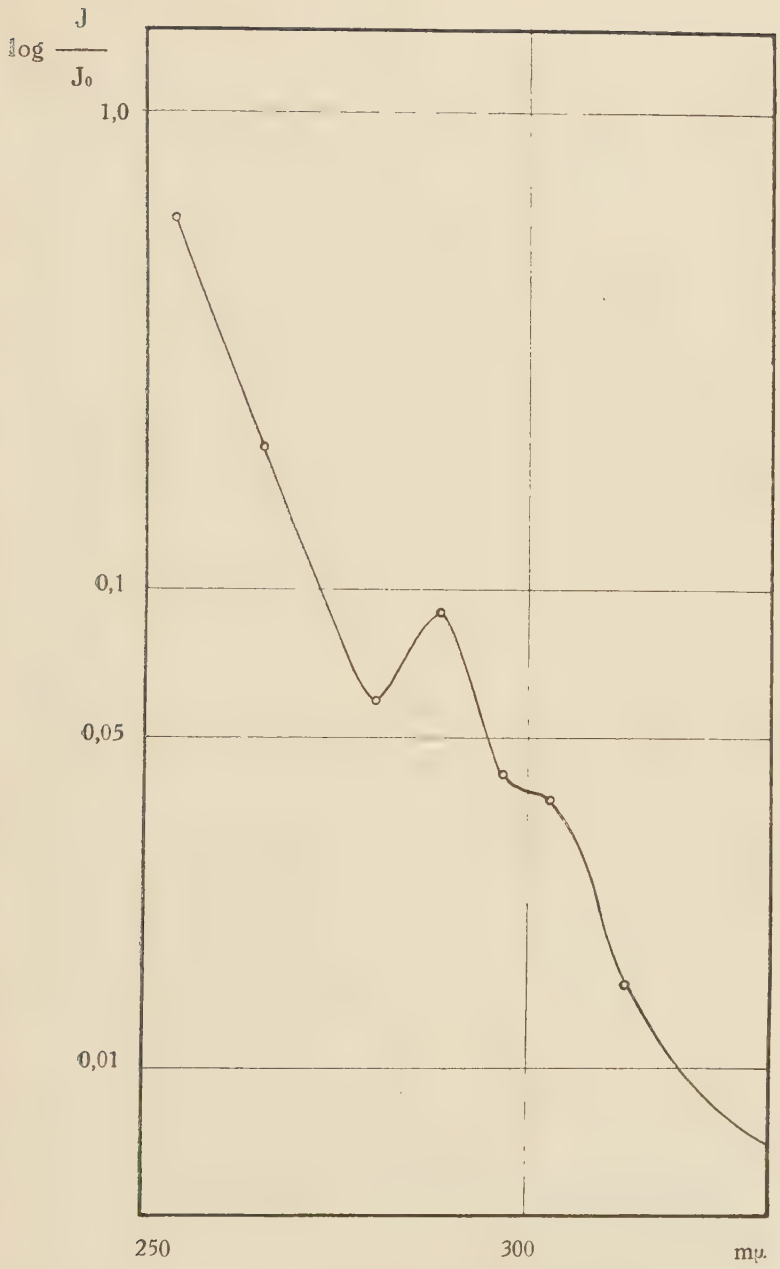


Abb. 3. Absorption der Monochloressigsäure.

Vergleich verschiedener Lichtquellen untereinander dürften sich, wo notwendig unter Heranziehung geeigneter Filter, die verschiedensten Möglichkeiten ergeben.

Bezüglich des Verlaufes der photochemischen Umsetzung der Monochloressigsäure stellten Euler und Cassel[58]) fest, daß die Verseifung nach der Formel:

$$(1) \qquad CH_2Cl.COOH + H_2O = CH_2OH.COOH + HCl$$

in Glykolsäure und Salzsäure für kurze ultraviolette Strahlung lichtempfindlich ist. Sie fanden ferner, daß eine 50-fache Reaktionsgeschwindigkeitssteigerung durch Belichtung der wässrigen Monochloressigsäure mit Licht unterhalb der Wellenlänge von $\lambda = 250$ mμ erreicht wird. In einer Studie über hydrolytische Zersetzung und Neutralsalzwirkung stellte Georg Senter[59]) fest, daß die Hydrolyse nach Formel (1) verläuft. Untersucht wurde in einem Glycerinthermostaten bei 102°, wobei die Geschwindigkeit der Umsetzung der Säurekonzentration in weiten Grenzen proportional sein soll. Der Zusatz von Salzsäure und Neutralsalzen soll keinen großen Einfluß ausüben. Durch Benrath[60]), der wässrige Monochloressigsäure der Sonnenbestrahlung aussetzte, wird die Bildung von Glykolsäure bestätigt. Von L. Forkas[61]) wird im Verlaufe angestellter Untersuchungen über die Quantenausbeute einiger photochemischer Reaktionen festgestellt, daß die Hydrolyse der Monochloressigsäure mit einer Quantenausbeute von $\varphi = 0{,}9$ verläuft, wobei dieselbe unabhängig ist vom pH.

Auf Grund der Fragestellung der oben zitierten Arbeiten wurde nicht weiter untersucht, in wieweit sich die durch die Ultravioletteinstrahlung gebildete Glykolsäure im Verlaufe der Bestrahlung noch weiter verändern kann. Ciamician und Silber[62]) haben Glykolsäure in wässriger Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt und im Anschluß an die photochemische Umsetzung Kohlendioxyd und Formaldehyd erkennen können. Der Vorgang durchläuft folgende Stufen:

$$(2) \qquad CH_2OH.COOH + \text{Oxydation} = CHO.COOH,$$

$$(3) \qquad CHO.COOH = H.CHO + CO_2,$$

also zunächst eine Oxydation zur Glyoxylsäure und anschließend ein

---

[58]) Euler u. Cassel, Ark. f. Kemi, Min. och Geol., 4, Nr. 36, pg. 1.
[59]) Senter, Journ. Chem. Soc. London, 91, 460—474.
[60]) Benrath, A. 1911, 223.
[61]) Forkas, Ztschr. Phys. Chem. B 23, 89.
[62]) Ciamician u. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 47, 640.

Zerfall derselben in Formaldehyd und Kohlensäure. Die intermediär sich bildende Glyoxylsäure wurde nicht erfaßt. Bei den hier mitgeteilten Untersuchungen gelang es, unter Benutzung einer halbnormalen Monochloressigsäurelösung als Ausgangsmaterial, die im Anschluß an den primären Verseifungsvorgang sich aus der Glykolsäure bildende Glyoxylsäure zu erfassen. Kohlendioxyd und Formaldehyd konnten ebenfalss nachgewiesen werden.

Mit dem Auftreten des Formaldehyds als Folgeprodukt der photochemischen Umsetzung der Monochloressigsäure war ein Stoff gegeben, der durch seine Fähigkeit, Farbreaktionen zu geben[63]), die Möglichkeit zuließ, diese zu einem Verfahren zur Messung der eingestrahlten Energie heranzuziehen, nochzumal die Reaktion von Rimini in einer Konzentration im Verdünnungsverhältnis 1 : 1.000.000 anspricht. Ebenso wie bei der Acetonmethode von Friedrich und Bender wurden auch hier Untersuchungen angestellt, die den Eintritt des Zeitpunktes der größten Farbtiefe der mit dem Färbungsreagens behandelten bestrahlten Lösung feststellen.

Untersuchungsergebnisse

Die zu untersuchenden Lösungen, verwandt wurde eine halbnormale Lösung der Säure, wurden in den schon bei der Acetonuntersuchung beschriebenen Reaktionsgefäßen bestrahlt, wobei zunächst beobachtet wurde, daß die frisch bereitete Lösung der Säure nach dem Versetzen mit Silbernitratlösung eine kaum merkliche Trübung ergab, woraus gefolgert werden muß, daß der eintretende Zerfall eine reine Folge der Ultravioletteinstrahlung ist.

Nachweis der Kohlensäure.

Dieselbe konnte dadurch nachgewiesen werden, daß während der Bestrahlung ein Kolben mit einem Gasableitungsrohr versehen worden war, das in Kalkwasser mündete. Alsbald trat im Verlaufe der Bestrahlung durch die aufsteigenden Gasbläschen eine Trübung des vorgelegten Kalkwassers ein.

Nachweis von Formaldehyd.

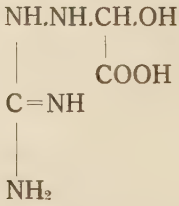
Eine während 12 Stunden in einem Abstand von 20 cm von der Quecksilberdampflampe bestrahlte Lösung roch deutlich nach Aldehyd. Dieser wurde aus dem Destillate mit salzsaurem p-Diphenyldihydrazin nachgewiesen, wobei sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein gelblicher Niederschlag bildete, der, abgenutscht und ge-

[63]) Rimini, Ann. d. Phys., 1898, 97—101.

trocknet, zwischen 222 bis 223° schmolz. Neuberg[64]) gibt für dieses Hydrazon den Schmelzpunkt mit 220° an. Ebenso wie bei dem Neuberg'schen Hydrazon trat bei dem aus der Bestrahlung erhaltenen bei etwa 240° eine Zersetzung ein.

Nachweis der Glykolsäure und Glyoxylsäure.

Im Destillat der Wasserbaddestillation konnten Glykolsäure und Glyoxylsäure nachgewiesen werden. Ein Teil des Destillates wurde mit Natronlauge eingedampft. Bei Anwesenheit von Glyoxylsäure mußten nun Oxalsäure und Glykolsäure nachweisbar sein; der Eindampfungsrückstand wurde mit Essigsäure behandelt und gab mit Calciumchlorid die Oxalsäurereaktion. Der erhaltene Niederschlag war unlöslich in Essigsäure, wohingegen das Calciumsalz der Glykolsäure sich leicht löst. Es wurde jedoch beobachtet, daß nach 20 Minuten Bestrahlung vor der Quecksilberdampflampe bei einem Abstande von 19 cm und Reaktionstemperatur 25° die Glykolsäure aus der Lösung nicht mehr nachweisbar war. Das Destillat wurde mit Aether extrahiert; der Aetherauszug reagierte sauer und wirkte reduzierend. Beim Eindunsten desselben hinterblieb eine geringe Menge einer Flüssigkeit, die sich in Wasser auflösen ließ. Die Reaktion nach Döbner und Gärtner[65]) fiel positiv aus: die wässrige Lösung des Aetherauszugrückstandes ergab mit Aminoguanidinacetat die Ausfällung von Aminoguanidinglyoxylsäure:



die nach etwa 35 Stunden eintrat. Der Schmelzpunkt lag zwischen 160 bis 161,5°. Die Säure löste sich nicht in Alkohol, Benzol, Aether, dagegen in Salzsäure, aus welcher durch Natriumkarbonat die Säure wieder ausgefällt werden konnte. Mit Naphtoresorcin nach Baur[66]) und konzentrierter Salzsäure, Erhitzen und nach dem Erkalten verdünnen, ergab sich beim Ausschütteln mit Aether die typische violette Färbung.

---

[64]) Neuberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 32, 1961.
[65]) Döbner u. Gärtner, A. 315, 8.
[66]) Baur, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 46, 856.

Kolorimetrisches Meßverfahren.

Salzsaures Phenylhydrazin und Ferricyankali geben mit Formaldehyd nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure eine fuchsinähnliche Färbung, die kolorimetrisch gemessen werden kann und deren Empfindlichkeitsgrenze bei 1 : 1.000.000 liegt. Es wurde bei den Messungen so verfahren und dabei auch die günstigsten Resultate erzielt, daß zu jeder kolorimetrischen Bestimmung 10 ccm von der bestrahlten Monochloressigsäurelösung abpipettiert wurden, diese mit 2 ccm einer kurz vor der Bestimmung bereiteten und filtrierten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in Wasser und anschließend mit 1 ccm einer frisch bereiteten 5 %igen Ferricyankalilösung versetzt wurde. Nach Zugabe von 5 ccm konzentrierter Salzsäure tritt bei Anwesenheit von Formaldehyd die rote Färbung ein. Vor der kolorimetrischen Bestimmung muß die Lösung filtriert werden. Bei einer eineinhalbstündigen Bestrahlung der Säurelösung in einem Abstand von 15 cm von der Quecksilberdampflampe war die so hervorgerufene Rotfärbung so intensiv, daß direkt nicht mehr kolorimetrisch bestimmt werden konnte. In solchen Fällen wird dann entsprechend verdünnt und anschließend gemessen.

Bei den Untersuchungen, die im Anschluß an die Acetonmethode gemacht worden waren, war beobachtet worden, daß die durch die Fuchsinschwefligesäure hervorgerufene Färbung nicht konstant ist, sondern daß nach einer gewissen Zeit ein Maximum in der Farbtiefe auftritt. Bei der für die Monochloressigsäure angestellten entsprechenden Untersuchung wurde festgestellt, daß nach etwa 10 Minuten die größte Farbtiefe eintritt, die reichlich 1 Stunde lang anhält, woran sich eine langsame Entfärbung der Lösung anschließt, die nach der dritten bis fünften Stunde eine gleichbliebende Farbstärke in Orange bis Gelb erreicht, dann aber rapide nachläßt. Nach zwölf Stunden ist die Färbung völlig verschwunden. Das zu den Messungen benutzte Kolorimeter hatte eine Einteilung in Zentimeter und Millimeter, dazu eine Noniuseinteilung. Die Berechnung geschah nach der Formel

$$J = K. \frac{d_1 - d_2}{d_2}$$

wobei K einen Temperaturfaktor bedeutet. (Abb. 4.)

Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden wie üblich in Quarzkölbchen, die während der Bestrahlung von Wasser von konstanter Temperatur umflossen wurden, bestrahlt. Für ein gleichmäßiges

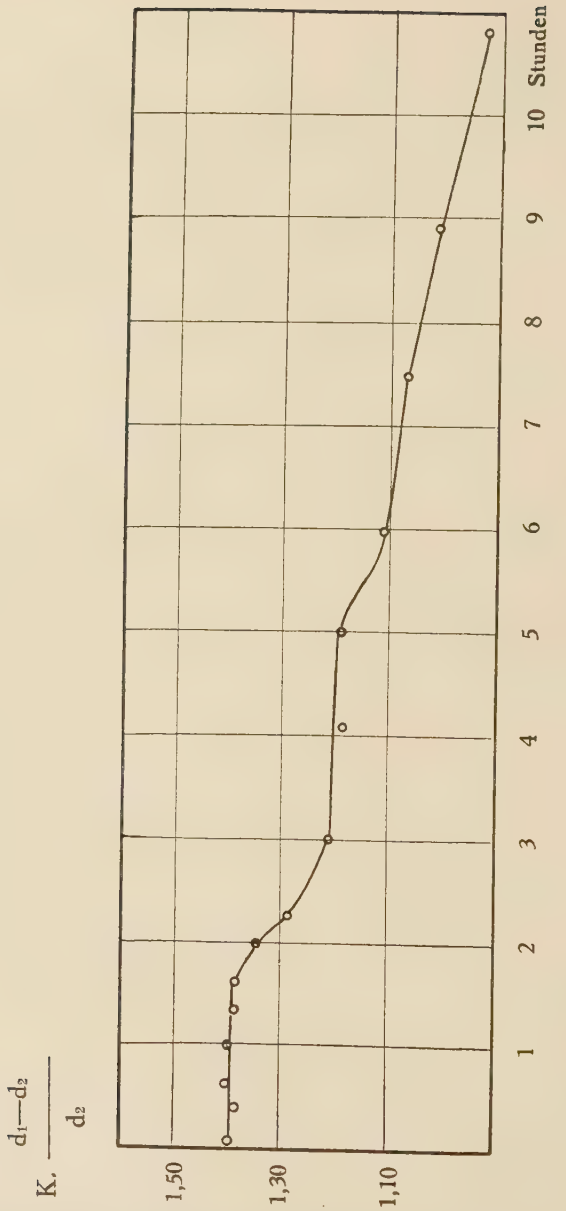


Abb. 4.

Abhängigkeit des Färbungsgrades von der Zeit bestrahlter Monochloressigsäurelösung mit dem Färbungsreagens.

Durchmischen sorgte eine im Halse des Kölbchens eingeschliffene Rührvorrichtung. Vor jeder Bestrahlung zirkulierte das Kühlwasser zunächst vor Beginn der Untersuchung etwa 2 Stunden lang um den Kolben bei laufendem Rührwerk. Bestrahlt wurde in 20 cm Abstand, jedesmal 12 Minuten lang, anschließend wurde mit den Aldehydreagentien versetzt und kolorimetrisch gemessen. Es wurde festgestellt, daß in einem Temperaturintervall von +3 bis +46° keine erhebliche Steigerung der Aldehydbildung bei gleichbleibenden Untersuchungsbedingungen hervorgerufen wurde.

Methodik der Messung mit Monochloressigsäure.

Ein halbes Mol, 47,24 Gramm der Säure, werden im Meßkolben in Wasser gelöst. Nach einigen Stunden, nachdem die Lösung im Dunkeln gestanden und Zimmertemperatur angenommen hat, wird bis zur Marke aufgefüllt. Die gut durchmischte Lösung wird in braunen Glasstopfenflaschen aufbewahrt. Zur Messung werden Quarzkolben von ca. 23 ccm Fassungsvermögen verwandt. Die bis an den Kolbenhals eingefüllte Lösung wird der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Aus diesen Kolben werden nach Beendigung der Bestrahlung 10 ccm in numerierte braune Flaschen abpipettiert, die nach der bei dem kolorimetrischen Meßverfahren angegebenen Vorschrift behandelt werden. Nach etwa einer Stunde wird dann kolorimetriert. Sollte die Färbung zu stark geworden sein, so wird entsprechend verdünnt. Bei sehr starker Sonnenbestrahlung müssen die Kolben alle zwei Stunden gewechselt werden.

Gegenüberstellung der beiden Dosimeterverfahren.

Wie aus der abgebildeten Kurve ersichtlich ist, stellt die Monochloressigsäure ein empfindlicheres Verfahren zur Intensitätsmessung der ultravioletten Strahlung dar. Die hierbei ermittelten Absolutwerte an Aldehyd liegen um etwa 30 % höher als die des Aceton. Ermittelt wurden die Werte aus kolorimetrischen Messungen einzelner unter genau den gleichen Umständen bestrahlter Lösungen von Monochloressigsäure und von Aceton (Abb. 5).

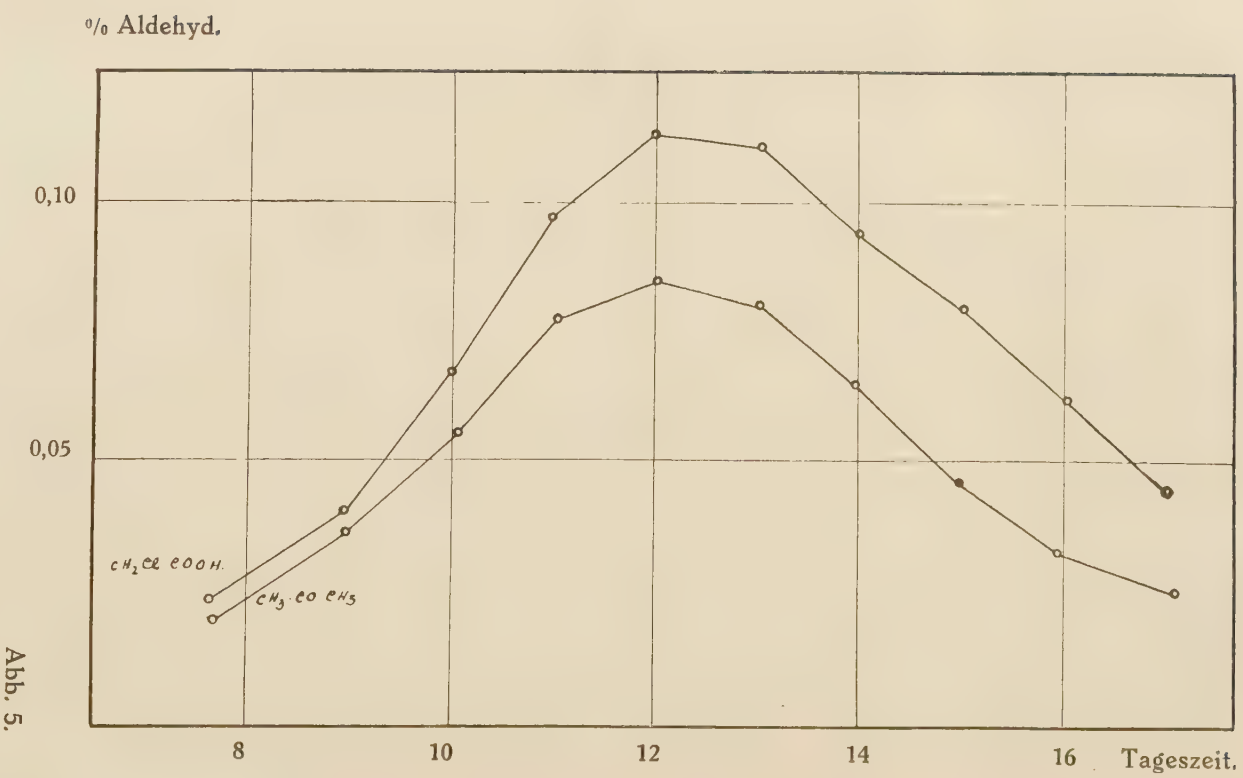


Abb. 5.

Zusammenfassung.

I. Das nach dem Verfahren von Friedrich und Bender als Dosimeterflüssigkeit zur Messung der Ultraviolettintensität der Sonnenstrahlung angewandte Aceton-Wassergemisch wird hinsichtlich seiner chemischen Umsetzung, hervorgerufen durch die Ultravioletteinstrahlung, untersucht. Der Verlauf der Photolyse von diesen Gemischen und ihre Folgereaktionen lassen sich auf Grund der angestellten Untersuchungen nunmehr folgendermaßen deuten:

Zunächst erleidet das Aceton eine Photohydrolyse:

$$\begin{matrix} CH_3CO.CH_3 \\ \\ H_2O \end{matrix} = CH_3COOH + CH_4$$

unter Bildung von Essigsäure und Methan. Daneben verläuft eine Oxydation zu Essigsäure und Formaldehyd, die nur erklärbar ist, wenn man in dem Aceton-Wassergemisch eine gewisse Konzentration der Enolform des Acetons annimmt:

$$CH_3 - C(OH) = CH_2 \longrightarrow \text{Oxydation} \longrightarrow CH_3COOH + H.CHO$$

Ein Teil dieses bei der Bestrahlung sich bildenden Formaldehydes kondensiert infolge der Ultraviolettbestrahlung zu Glykolaldehyd:

$$\begin{matrix} H.COH \\ \\ H.COH \end{matrix} \longrightarrow CH_2OH.CHO$$

Formaldehyd und Glykolaldehyd sind die beiden Stoffe, die mit dem zur Intensitätsmessung benutzten Körper, der Fuchsinschwefligensäure, die der eingestrahlten Intensität entsprechende Färbung hervorrufen.

II. Die Hydrolyse der Monochloressigsäure im ultravioletten Lichte durchläuft folgende Stufen:

$$CH_2Cl.COOH + H_2O = CH_2OH.COOH + HCl,$$

eine Verseifung in Glykolsäure und Salzsäure. Anschließend an diesen Verseifungsvorgang findet zunächst eine Oxydation zu Glyoxylsäure und weiterhin eine Spaltung derselben als Folge der Ultravioletteinstrahlung in Formaldehyd und Kohlensäure statt;

1. $CH_2OH.COOH \longrightarrow$ Oxydation $\longrightarrow CHO.COOH$
2. $CHO.COOH = H.CHO + CO_2$

Durch die Bestimmung des gebildeten Formaldehydes erweist sich die Monochloressigsäure als geeignet zur photochemischen Dosimetrie des kurzwelligen Ultravioletts verschiedener Lichtquellen.

Herrn Professor Dr. W. Friedrich, Direktor des Institutes für Strahlenforschung der Universität Berlin, gestatte ich mir für die Anregung der Arbeit, sein stets förderndes Interesse und die zur Verfügungstellung der notwendigen Apparaturen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Lebenslauf.

Am 21. Juli 1907 wurde ich, Walter Hebekerl, Sohn des Generalsekretärs Willy Hebekerl und seiner Ehefrau Anna geb. Tietze, zu Magdeburg geboren. Ich bin protestantischen Glaubens und arischer Abstammung. Ich besuchte in Berlin-Steglitz die Vorschule und die Sexta des Gymnasiums, ab Michaelis 1917 die Oberrealschule zu Berlin-Steglitz, die ich Michaelis 1927 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um an der Universität zu Berlin Chemie zu studieren.

Nach Ablegung des zweiten Teiles des vorgeschriebenen Verbandsexamens im Jahre 1932 widmete ich mich praktischen chemischen Arbeiten. Seit dem Sommer 1933 habe ich mich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Friedrich mit photochemischen Arbeiten beschäftigt. Meine Doktorarbeit wurde im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin ausgeführt.

Meine Lehrer, denen ich meine wissenschaftliche Ausbildung zu verdanken habe, waren die Herren Professoren: Bergmann, Bodenstein, Friedrich, Günther, Houben, Just, Johnsen, Leuchs, Mannich, Nernst, Ohle, Polanyi, Schlenk, Spranger und Westphal. Ihnen allen sage ich an dieser Stelle nochmals meinen herzlichsten Dank.